



# Synthèse de nanolubrifiants à base de carbones fluorés

Elodie Disa

## ► To cite this version:

Elodie Disa. Synthèse de nanolubrifiants à base de carbones fluorés. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. Français. NNT : 2012CLF22290 . tel-00824130

**HAL Id: tel-00824130**

**<https://theses.hal.science/tel-00824130>**

Submitted on 21 May 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2290

# **UNIVERSITE BLAISE PASCAL**

U.F.R. Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

**N°729**

## **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

**Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux**

Par

**DISA Elodie**

**Master Recherche**

## **Synthèses de nanolubrifiants à base de carbones fluorés**

Soutenue publiquement le 16 Novembre 2012, devant la commission d'examen :

<b>Président</b>	M André HAMWI, <i>Professeur, Université Blaise Pascal</i>
<b>Rapporteurs</b>	Mme Sylvie BONNAMY, <i>Directrice de Recherche, Université d'Orléans</i> M Roger GADIOU, <i>Professeur, Université de Haute Alsace</i>
<b>Examineurs</b>	M Philippe THOMAS, <i>Maître de Conférences, Université des Antilles et de la Guyane</i> M Marc DUBOIS, <i>Directeur de thèse, Professeur, Université Blaise Pascal</i> Mme Katia GUERIN ARAUJO DA SILVA, <i>Maître de Conférences, Université Blaise Pascal</i>
<b>Invités</b>	Mme Camille DAYOT, <i>Ingénieur Développement, SKF AEROSPACE</i> Mme Cécile SOUBEYRAND, <i>Ingénieur, ORAPI</i>



## *Remerciements*

J'ai pris beaucoup de plaisir, mais aussi de temps à rédiger cette fameuse page de « remerciements », souvent très attendue de tous. J'ai essayé d'exprimer par écrit, à travers le choix de mes mots les sentiments les plus sincères que j'ai pu accumuler tout au long de ces trois années de thèse. J'espère que mes ressenties seront perçus à travers ces quelques lignes et que j'arriverai à faire passer les différents messages souhaités.

J'aimerais tout d'abord remercier Monsieur Rachid Mahiou, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire des Matériaux Inorganiques dans lequel j'ai été intégrée, avant que celui-ci ne soit associé à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand. J'associe Madame Anne Marie Delort, Directrice de Recherche au CNRS et Directrice de cet institut à ces remerciements, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je poursuivrai en exprimant mes remerciements les plus respectueux à l'ensemble des membres du jury.

Je suis très honorée que Monsieur André Hamwi, Professeur à l'Université Blaise Pascal ait accepté de présider ce jury de thèse. J'ai eu l'occasion de travailler avec lui, sur quelques synthèses hors du commun, mais également de parler science ou autre chose au cours de nos déplacements à travers le monde...il constitue une source inépuisable d'idées et a grandement contribué à l'aboutissement de ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils, sa gentillesse et sa bonne humeur et pour avoir partagé ses connaissances avec moi.

Je remercie très sincèrement Madame Sylvie Bonnamy, Directrice de Recherche au CNRS à l'Université d'Orléans, et Monsieur Roger Gadiou, Professeur à l'Université de Haute Alsace à Mulhouse d'avoir accepté de juger ce mémoire. Je les remercie pour l'ensemble des commentaires et critiques qu'ils ont pu apporter à ce travail et de l'intérêt accordé à ces travaux de recherche.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe Thomas, Maître de Conférences à l'Université des Antilles et de la Guyane à Pointe-à-Pitre d'avoir examiné ce manuscrit. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait profiter de son expertise de tribologue, et de m'avoir initié à ce domaine de recherche si particulier, notamment lors de ma venue au GTSI. Je le remercie pour sa gentillesse et pour l'ensemble des échanges que nous avons pu avoir.

Enfin, je remercie Mesdames Camille Dayot et Cécile Soubeyrand, respectivement Ingénieur développement à SKF Aerospace et Ingénieur à Orapi d'avoir participé à mon jury de thèse et



accepté de commenter mon travail. Je remercie Camille pour l'ensemble de ses remarques mais aussi pour avoir apporté sa vision d'industriel, spécialiste des applications visées et Cécile pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire durant quelques jours, pour son aide dans la mise en forme de revêtements, pour m'avoir fait partagé quelques unes de ses connaissances en formulation, et pour son sourire communicatif.

J'apporterai maintenant quelques remerciements plus particuliers à mes directeurs de thèse, Monsieur Marc Dubois et Madame Katia Guérin Araujo Da Silva, respectivement Professeur et Maître de Conférences à l'Université Blaise Pascal. Leur complémentarité à tous points de vue à grandement contribué à l'accomplissement de ce travail. Je remercie Marc pour sa patience, mais aussi pour son énergie débordante, ses conseils et son optimisme à toutes épreuves. Je tiens à remercier Katia pour son oreille attentive, ses commentaires avisés, son dynamisme et pour l'ensemble des discussions scientifiques ou non que nous avons pu avoir. Je leur suis reconnaissante de l'enthousiasme dont ils ont fait preuve au cours de ces trois années en encadrant ma thèse, d'avoir dirigé ces travaux avec rigueur et compétence, et de m'avoir tant apporté d'un point de vue professionnel et plus personnel. Je les remercie d'avoir toujours cru en moi, souvent davantage que moi-même, et de m'avoir fait confiance. J'espère qu'ils trouveront dans ces quelques mots l'expression de ma gratitude la plus sincère.

J'ai bien entendu une pensée particulière pour l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé au cours de ces trois années, et avec qui pour certains une certaine amitié s'est formée. Je pense notamment à Elodie Petit et Rodolphe Thirouard, respectivement assistante ingénieur au CNRS et technicien universitaire. Merci à Elodie pour son aide dans la spectroscopie Raman et RMN, sa disponibilité et son organisation pour la caractérisation de mes échantillons, même sur les derniers jours...merci également pour toutes nos conversations, sorties et pour tes fous rires très attachants. Merci à Rodi pour son aide précieuse sur les ATG que nous avons grandement côtoyé tous les deux, pour sa bonne humeur et sa simplicité naturelle.

Je remercie également Joël Cellier, Anne Marie Gélinaud, Jean Marc Hénot et Bertrand Devouard pour leur aide technique dans diverses techniques de caractérisation et conseils précieux.

J'aimerais aussi remercier Madame Florence Jestin, Maître de Conférences à l'ENSCCF et Monsieur Jean Louis Mansot, Professeur à l'Université des Antilles et de la Guyane, pour leur aide dans l'interprétation de mes résultats respectivement en matière de composites siliconés et de propriétés tribologiques.

Je tiens à remercier l'ensemble des partenaires du projet INNOLUB et les pôles de compétitivité associés pour la mise en place de ce projet industriel sans lequel tout ceci n'aurait été possible.

Je remercie Madame Bénédicte Mailhot, Chef du Département Mesures Physiques à l'IUT de Clermont Ferrand, pour m'avoir permis d'enseigner et d'apprécier toute la mesure de ce travail.

J'exprime maintenant toute ma sympathie à mes collègues de bureau passés et présents...à Nathalie, Nadiège et Nicolas B. qui ont fortement contribué à l'établissement d'une ambiance cool mais studieuse dans le très célèbre bureau 5203...merci à Nathalie, première et dernière présence féminine à mes côtés pour son sourire fidèle, à Nadiège ma compatriote pour son aide sur le projet Innolub, son expérience, son écoute et sa présence même après être partie...et à Nicolas pour sa constance, ses conseils et nos diverses conversations. Je n'oublie pas Yasser et Nicolas L. qui nous ont rejoints avec Nathalie durant ma dernière année de thèse et avec qui les délires, conversations, et histoires en tous genres ont toujours été présents. J'ai partagé de bons moments avec eux, au café, ciné, resto, théâtre...et les remercie pour tous ces bons souvenirs.

Je remercie également Aurélien, pour tous les moments que nous avons partagé au boulot ou ailleurs, autour d'un verre ou dans le tram à refaire le monde ; pour nos longues conversations, qui nous ont souvent permis de repartir du bon pied et de ne pas se démotiver...Je n'oublie pas Rachid, Fadi, Azzam, Jérémy, Xavier...l'ensemble des thésards et post-doc que j'ai pu côtoyer pour leur gentillesse, leurs encouragements et la bonne humeur dont ils ont toujours fait preuve envers moi. Merci aux filles, Nathalie, Nadiège, Nadia et Claire pour les fameuses soirées thés, riches en histoires drôles et inédites...

Je pense aussi aux différents stagiaires que j'ai pu côtoyer ou encadrer durant ces trois années, et les remercie très sincèrement de leurs attentions, ou de l'aide qu'ils ont pu m'apporter dans l'avancé de mes travaux...

Une pensée pour Pierrot, que je ne pourrai plus « cogner » tous les matins, qui a certainement contribué à me rendre plus fun et m'a permis de me lier d'affection pour la petite Emma...

Je remercie également de façon plus générale l'ensemble du personnel de l'équipe Matériaux Inorganiques, les membres du rez-de-chaussée avec qui j'ai eu le plaisir de discuter au détour d'un couloir ou d'une grille de mots fléchés...

J'adresse maintenant mes plus grands remerciements à ma famille, mes parents, mon frère et ma sœur qui ont toujours été présents, notamment dans les moments difficiles. Je les remercie pour leur soutien et leur foi en moi, durant toutes ces années, même à plusieurs milliers de kilomètres...sans eux tout cela n'aurait certainement pas été possible.

Je terminerai en remerciant Steevy, mon mari, mon meilleur ami, mon confident... je lui suis reconnaissante pour sa patience, sa présence de tous les jours, son soutien et sa confiance en moi.

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	7
<b>Chapitre I : Contexte de l'étude et bibliographie</b>	
1 Le projet INNOLUB .....	21
1.1 Problématiques générales .....	21
1.2 Objectifs .....	23
1.3 Descriptifs des applications « pilotes » et cahiers des charges.....	24
1.3.1 Application « pilote » 1 (SKF/AIRBUS): Rotule aéronautique en zone chaude utilisée pour la liaison avant du moteur avec le mat-moteur. ....	24
1.3.2 Application « pilote » 2 (LIEBHERR/SKF): Rotule d'articulation de vanne de prélèvement d'air chaud .....	26
1.3.3 Application « pilote » 3 (SNECMA/TURBOMECA) : Contacts aube/disque Compresseur haute pression et Turbine haute pression.....	27
2 Les lubrifiants solides.....	28
2.1 Le graphite.....	28
2.2 Le bisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) .....	30
2.3 Le nitrure de bore .....	31
2.4 Les fluorures de graphite et les nanocarbones fluorés.....	32
2.4.1 Structures des fluorures de graphite selon leurs modes de synthèse .....	32
2.4.2 Propriétés tribologiques et stabilité thermique .....	38
2.5 Les nanoparticules type « fullerènes inorganiques » (IF): IF- $\text{MoS}_2$ , IF- $\text{WS}_2$ .....	44
3 Rôle de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) .....	46
3.1 Positionnement dans le projet INNOLUB.....	46
3.2 Méthodes de fluoration.....	46
3.2.1 Fluoration directe $\text{F}_2$ .....	46
3.2.2 Fluoration contrôlée par agent fluorant $\text{TbF}_4$ .....	49
4 Les matrices carbonées de l'étude.....	55
4.1 Les noirs de carbone graphitisés (0D) .....	55
4.2 Les nanotubes de carbone (1D) .....	58
4.3 Les nanodisques/nanocônes de carbone (2D).....	63
5 Mise en forme des lubrifiants solides.....	66
5.1 Incorporation dans un fluide.....	67

5.2	Incorporation par méthode sol-gel.....	68
5.3	Incorporation dans des revêtements autolubrifiants .....	70
6	Stratégie adoptée .....	71
<b>Chapitre II: Synthèses et caractérisations de nanocarbones fluorés</b>		
1	Les nanofibres de carbone fluorées (1D) .....	89
1.1	Présentation des nanofibres de carbone (NFCs).....	89
1.2	Synthèses de nanofibres fluorées.....	91
1.2.1	Fluoruration directe $F_2$ .....	91
1.2.2	Fluoruration contrôlée par agent fluorant $TbF_4$ .....	92
1.3	Propriétés structurales des nanofibres de carbone fluorées .....	93
1.4	Etude de la stabilité thermique sous air des nanofibres de carbone fluorées.....	97
1.4.1	Analyses thermogravimétriques .....	97
1.4.2	Caractérisations physico-chimiques .....	100
1.4.3	Discussion .....	104
1.4.4	Optimisation du procédé de fluoruration par méthode directe avec $F_2$ .....	105
1.5	Tests tribologiques sous air à température ambiante.....	107
1.5.1	Propriétés tribologiques des NFCs fluorées par $F_2$ .....	108
1.5.2	Propriétés tribologiques des NFCs fluorées par $TbF_4$ .....	109
1.5.3	Propriétés tribologiques des NFC-Flash.....	110
1.5.4	Caractérisations physico-chimiques des tribofilms .....	110
1.6	Tests tribologiques sous air à haute température (160°C).....	117
2	Effets de la dimensionnalité .....	120
2.1	Présentation des nanodisques /nanocônes de carbone (2D) .....	120
2.2	Présentation des noirs de carbone graphitisés (0D).....	122
2.3	Synthèses : fluorations directe et contrôlée .....	124
2.4	Propriétés structurales des NDCs et NCGs fluorés .....	125
2.4.1	Les nanodisques/nanocônes de carbone fluorés .....	125
2.4.2	Les noirs de carbone graphitisés fluorés.....	128
2.5	Etude de la stabilité thermique sous air.....	130
2.5.1	Analyses thermogravimétriques .....	130

2.5.2	Caractérisations physico-chimiques des NDCs fluorés.....	134
2.5.3	Caractérisations physico-chimiques des NCGs fluorés.....	138
2.5.4	Discussion .....	141
2.6	Tests tribologiques des NDCs et NCGs fluorés par F <sub>2</sub> et TbF <sub>4</sub> sous air, à température ambiante .....	143
2.7	Tests tribologiques des NDCs et NCGs fluorés par F <sub>2</sub> et TbF <sub>4</sub> sous air, à haute température (160°C).....	145
2.8	Comparaison générale et discussion.....	147
3	Bilan .....	154
<b>Chapitre III: Mise en forme de matériaux composites: NFCs fluorées/polymères siliconés</b>		
1	Synthèse à l'échelle « pré-industrielle » de NFCs fluorées.....	163
1.1	Protocole expérimental.....	164
1.2	Caractéristiques structurales des NFCs fluorées CF <sub>0,4</sub> et CF <sub>0,8</sub> .....	167
2	Stabilités thermiques des composites NFCs fluorées / polymères siliconés .....	171
2.1	Composites préparés au laboratoire.....	172
2.2	Composites préparés en industrie (ORAPI) .....	174
3	Caractérisations physico-chimiques avant et après traitement thermique d'un composite industriel .....	177
4	Tests tribologiques industriels menés par ORAPI sous air .....	188
4.1	A température ambiante .....	189
4.2	A haute température : 400°C .....	189
5	Tests tribologiques menés au laboratoire sous air .....	190
5.1	A température ambiante .....	191
5.2	Caractérisations physico-chimiques des tribofilms .....	192
5.3	A haute température : 160°C .....	202
6	Bilan .....	203
Conclusion.....		207
Bibliographie.....		217
Annexes.....		219
Sommaire : Annexes .....		221
1	Résonance Magnétique Nucléaire .....	223
1.1	Généralités.....	223
1.2	Théorie .....	224

1.2.1	Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID) .....	226
1.2.2	La relaxation de l'aimantation nucléaire .....	226
1.2.3	Le temps de relaxation longitudinale $T_1$ (spin-réseau) .....	226
1.2.4	Le temps de relaxation transversale $T_2$ (spin-spin) .....	227
1.3	Séquences RMN .....	228
1.3.1	Séquence « simple » .....	228
1.3.2	Séquence de saturation-récupération .....	228
1.3.3	Séquence d'écho solide .....	229
1.3.4	Séquence CP-MAS .....	229
1.4	La RMN appliquée aux carbones fluorés .....	230
2	Diffraction des rayons X .....	233
3	Spectroscopie Raman .....	235
3.1	Applications aux matériaux carbonés .....	235
3.2	Application aux carbones fluorés .....	237
4	Microscopie à force atomique .....	238
4.1	Les forces mises en jeu .....	238
4.2	Instrumentation .....	239
4.3	Les principaux modes de fonctionnement .....	240
4.3.1	Le mode contact .....	240
4.3.2	Le mode frottement .....	240
4.4	Le mode vibrant .....	240
5	Microscopies électroniques à balayage et en transmission .....	242
5.1	Microscope électronique à balayage .....	242
5.1.1	Microscope électronique en transmission .....	244
6	Techniques de mesure des propriétés tribologiques .....	246
6.1	Présentation du tribomètre de l'ICCF .....	246
6.2	Méthodes de dépôt .....	247
6.3	Présentation du tribomètre d'ORAPI .....	247

# Introduction





Le domaine de l'aéronautique, et en particulier celui touchant aux différents types d'engins de la flotte aérienne, est un secteur d'activités regroupant de nombreuses problématiques. Celles-ci sont notamment d'ordre mécanique et sont liées aux conditions environnementales extrêmes d'utilisation. Au sein des turboréacteurs d'avions ou d'hélicoptères, des pièces mécaniques tels que les contacts aube/disque ou les rotules d'articulation, sont soumises à des conditions sévères en termes de pression mais aussi de températures. De plus, ces pièces sont de par leurs fonctions, assujetties à des contacts et frottements permanents, entraînant des dégradations en surface (fissures, écaillages...) pouvant aller jusqu'à l'usure totale et donc à une fin de vie précoce de ces dernières. Le coût occasionné par de telles problématiques s'avère élevé en termes de main d'œuvre et d'immobilisation de l'appareil pour les professionnels de l'aviation.

Il s'agissait donc à travers le projet industriel INNOLUB regroupant les acteurs industriels majeurs du secteur, de développer un revêtement innovant, conférant de bonnes propriétés lubrifiantes, sous des conditions de hautes températures, et pouvant garantir ainsi, une usure limitée des pièces concernées. Ce revêtement doit être intrinsèquement lubrifiant ou maintenir le solide lubrifiant qu'il contient dans le contact, ou le libérer progressivement, pour réduire l'usure de manière durable. L'épaisseur de cette couche peut diminuer au cours du frottement et l'on parle alors de revêtement sacrificiel. Grâce au large consortium du projet INNOLUB, associant des compétences très variées en termes de matériaux, de mises en forme, de tests et de modélisations tribologiques, différentes options ont été développées en parallèle, tant sur la méthode de mise en forme que sur la nature du film avec des couches épaisses (jusqu'à plusieurs dizaines de microns) obtenues par pulvérisation de poudres, par voie sol-gel ou par polymérisation d'un liant organique piégeant la charge lubrifiante. Les différentes voies présentent leurs avantages et nous nous focaliserons sur les nanocomposites incluant des nanomatériaux fluorés. La synthèse de ces nano-objets, et en particulier les nanocarbones fluorés, constitue la spécificité apportée par l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand. Le revêtement nanocomposite correctement formulé peut être déposé par spray, avec ou sans post-traitement thermique. C'est d'ailleurs un des objectifs de ce travail de thèse, que de définir les conditions complètes d'élaboration, de la dispersion de la charge et du précurseur organique dans un mélange de solvants adaptés, éventuellement additivé (surfactant, additif d'accroche, ...), en association avec la société ORAPI, spécialisée dans la formulation de solution lubrifiante. A la condition d'associer un liant et une charge présentant tous deux une stabilité thermique suffisante, y compris sous leur forme assemblée, ces nanocomposites constituent une solution prometteuse.

Les principaux lubrifiants solides connus sont le graphite, le bisulfure de molybdène, le nitrure de bore, les fullerènes inorganiques, mais aussi les carbones fluorés. Ces derniers sont utilisés depuis longtemps du fait de leurs très bonnes propriétés tribologiques quelles que soient l'atmosphère et les conditions de lubrification. Les seuls carbones fluorés utilisés à ce jour à des fins tribologiques sont des graphites fluorés ou des coques de pétrole fluorés et sont souvent délaissés au profit des sulfures de

molybdène de tenue en frottement plus constante au fur et à mesure de l'usure. L'avènement des nanocarbones fluorés développés depuis peu au laboratoire et plus particulièrement durant cette thèse permet d'envisager de nouvelles performances pour ces charges. La réactivité exceptionnelle du fluor moléculaire ou atomique avec le carbone, et ses différentes variétés allotropiques est unique en chimie. Le fluor peut se combiner au graphite à haute température, comme aux carbones désordonnés à plus basses températures ; les nanoformes du carbone, comme les noirs de carbone graphitisés, les nanofibres ou les nanodisques/nanocônes, pour ne citer que ceux étudiés dans ce travail, réagissent avec le fluor dans une large gamme de températures. La liaison carbone-fluor formée dans les carbones fluorés peut revêtir un caractère ionique comme c'est le cas dans les composés d'intercalation de fluorures dans du graphite préparé à température ambiante sous atmosphère catalytique de fluor et de fluorures inorganiques volatiles, ou purement covalent dans les graphites fluorés préparés à haute température sous flux de fluor moléculaire pur.

La covalence de la liaison carbone-fluor est à priori nécessaire dans le cadre des applications haute température visées ici. En effet, l'énergie thermique à fournir pour rompre les liaisons C-F formées sera d'autant plus importante si ces dernières sont fortes.

Ainsi, les degrés de liberté disponibles pour l'ajustement des propriétés applicatives souhaitées, résident dans le choix du taux de fluoration, du facteur de forme du nanocarbone et de la morphologie du précurseur carboné. Les conditions de fluoration, à savoir la température et la nature de l'agent fluorant (fluor moléculaire ou atomique) constituent également des paramètres clés à prendre en compte. En effet, la très grande réactivité du fluor moléculaire peut présenter des inconvénients en termes de localisation des zones fluorées, de création de défauts structuraux, voire de décomposition, en particulier pour les nanocarbones. De ce fait, la fluoration par agent fluorant libérant du fluor atomique, a aussi été étudiée, afin de privilégier la formation de liaisons C-F, au détriment de groupements  $\text{CF}_2$  ou  $\text{CF}_3$  ainsi que pour obtenir une répartition homogène des atomes de fluor dans tout le volume de la matrice carbonée.

Ces deux méthodes de fluoration, appliquées aux différents nanocarbones étudiés, ont systématiquement été comparées l'une à l'autre. La compréhension des mécanismes de fluoration et défluoration thermique a été possible grâce aux différentes techniques de caractérisation, notamment la RMN du solide, riche en informations sur les carbones fluorés avec l'étude des données obtenues sur les noyaux  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ , mais aussi grâce aux techniques de microscopies électroniques (MEB et MET) couplées à l'analyse EDX. Cette caractérisation physico-chimique approfondie permet ensuite de comprendre les différences en termes de stabilité thermique, mais également celles des performances tribologiques obtenues.

La finalité de ce travail réside donc dans la synthèse de lubrifiants solides performants et stables à haute température, mais aussi dans la mise en place d'un revêtement adapté aux pièces mécaniques

décrites précédemment. Le développement d'un vernis chargé en nanolubrifiants fluorés a ainsi été effectué, d'une part au sein du laboratoire et d'autre part en collaboration avec une entreprise partenaire du projet et spécialiste de la formulation ORAPI.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente, de façon détaillée, le contexte de l'étude avec la présentation du projet INNOLUB dans lequel s'inscrit ma thèse, les différentes problématiques décrites par les industriels du milieu et les objectifs fixés. Dans un deuxième temps, une étude bibliographique sera établie, notamment sur les principaux lubrifiants solides et leur mise en forme, mais aussi sur les nanocarbones et les méthodes de fluoration étudiées.

Le chapitre II développe pour les trois poudres de nanocarbones fluorés étudiés (selon les deux voies de fluoration), les aspects liés à leur synthèse, leur stabilité thermique, leurs caractérisations physico-chimiques et leurs performances tribologiques.

Le chapitre III s'attarde sur les travaux mis en œuvre pour la formulation de revêtements fins à base de ces nanolubrifiants fluorés. La stabilité thermique et les performances tribologiques de ces nanocomposites seront présentées. Ce chapitre s'appuie sur les résultats obtenus lors de la synergie développée entre le partenaire ORAPI et notre laboratoire dans le cadre du projet.

Nous concluons enfin en résumant succinctement les principaux résultats obtenus d'un point de vue stabilité thermique et performances tribologiques pour les différents nanolubrifiants fluorés et nanocomposites synthétisés, ce qui ouvrira dans un second temps sur les perspectives possibles de ce travail.



# Chapitre I : Contexte de l'étude et bibliographie



## Sommaire : Chapitre I

1	Le projet INNOLUB .....	21
1.1	Problématiques générales .....	21
1.2	Objectifs .....	23
1.3	Descriptifs des applications « pilotes » et cahiers des charges.....	24
1.3.1	Application « pilote » 1 (SKF/AIRBUS): Rotule aéronautique en zone chaude utilisée pour la liaison avant du moteur avec le mat-moteur. ....	24
1.3.2	Application « pilote » 2 (LIEBHERR/SKF): Rotule d'articulation de vanne de prélèvement d'air chaud .....	26
1.3.3	Application « pilote » 3 (SNECMA/TURBOMECA) : Contacts aube/disque Compresseur haute pression et Turbine haute pression.....	27
2	Les lubrifiants solides.....	28
2.1	Le graphite.....	28
2.2	Le bisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) .....	30
2.3	Le nitrure de bore .....	31
2.4	Les fluorures de graphite et les nanocarbones fluorés.....	32
2.4.1	Structures des fluorures de graphite selon leurs modes de synthèse .....	32
2.4.2	Propriétés tribologiques et stabilité thermique .....	38
2.5	Les nanoparticules type « fullerènes inorganiques » (IF): IF- $\text{MoS}_2$ , IF- $\text{WS}_2$ .....	44
3	Rôle de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand .....	46
3.1	Positionnement dans le projet INNOLUB.....	46
3.2	Méthodes de fluoration.....	46
3.2.1	Fluoruration directe $\text{F}_2$ .....	46
3.2.2	Fluoruration contrôlée par agent fluorant $\text{TbF}_4$ .....	49
4	Les matrices carbonées de l'étude.....	55
4.1	Les noirs de carbone graphitisés (0D) .....	55
4.2	Les nanotubes de carbone (1D).....	58
4.3	Les nanodisques/nanocônes de carbone (2D).....	63
5	Mise en forme des lubrifiants solides.....	66
5.1	Incorporation dans un fluide.....	67
5.2	Incorporation par méthode sol-gel.....	68
5.3	Incorporation dans des revêtements autolubrifiants .....	70
6	Stratégie adoptée .....	71



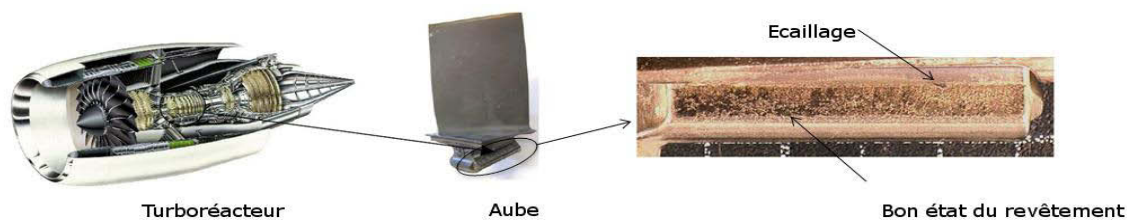


# 1 Le projet INNOLUB

## 1.1 Problématiques générales

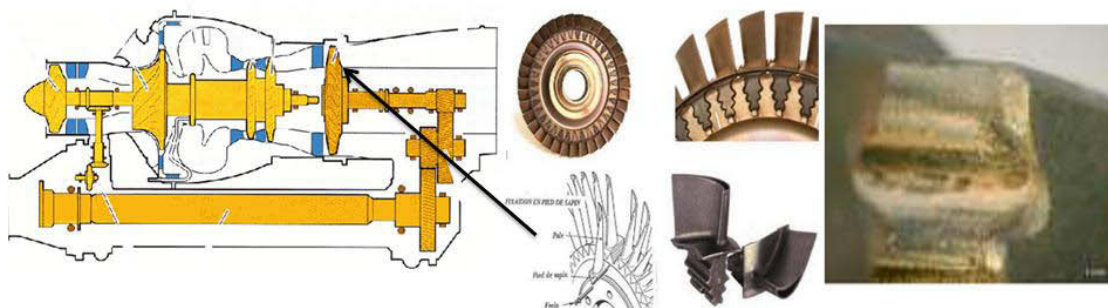
Le terme tribologie vient du grec *tribein* qui signifie science du frottement. Cette dernière étudie donc le mouvement relatif entre deux surfaces qui interagissent. Les phénomènes de frottement, d'usure et de lubrification, de même que les propriétés d'adhérence des matériaux, entrent en jeu dans de nombreux domaines industriels, notamment celui de l'aéronautique. Pour ce secteur d'activités, la conservation d'énergie ou la fiabilité des systèmes et des équipements intervient de façon cruciale. Ainsi, pour les spécialistes de l'aviation, le frottement et l'usure constituent des problématiques récurrentes ; les éléments d'attaches, les pièces en contact, les rotules sont des éléments très sollicités et soumis à des conditions sévères d'utilisation en termes de pression et température. Leur dégradation et leur usure totale entraînent une immobilisation de l'appareil et engendrent ainsi des coûts élevés. De ce fait, des solutions durables à ces problèmes d'usure doivent être trouvées.

Pour tenter d'apporter des solutions innovantes à ces problèmes industriels majeurs, le projet INNOLUB (INNOVations pour la LUBrification haute température) est né en décembre 2009. Celui-ci regroupe de nombreux partenaires, à savoir cinq grands groupes industriels (SKF AEROSPACE FRANCE, SNECMA, TURBOMECA, AIRBUS et LIEBHERR AEROSPACE), trois entreprises de type PME (APS, MECAPROTEC, et ORAPI), une association (CITRA : Centre d'Ingénierie en Traitements et Revêtements de surface Avancés) et six laboratoires et organismes de recherche (ICCF, ENISE-DIPI, ARMINES, LAMCOS, CIRIMAT et LTDS). Les innovations visées pour le projet INNOLUB sont le développement de revêtements conférant de bonnes propriétés tribologiques sous des conditions de très hautes températures. Il s'agit de répondre à la problématique de fretting/fatigue (qui provoque l'avarie des pièces mécaniques, se caractérisant par des dégradations en surface – fissure, piqure, écaillage...-ou à faible profondeur) à haute température pour des couples de matériaux issus de l'industrie aéronautique. Ces problématiques sont très variées en termes de sollicitations thermomécaniques et de géométries du contact. En effet, la problématique industrielle SNECMA concerne les contacts aube/disque au niveau du compresseur haute pression (CoHP) du turboréacteur d'un avion. Ces contacts sont soumis à des sollicitations de fretting à des températures comprises entre 200°C et 450°C. Le terme fretting est employé lorsque deux surfaces en contact sont soumises à des mouvements oscillatoires de petites amplitudes pour ne générer qu'un glissement partiel du contact. SNECMA doit dimensionner les disques de façon à garantir une durée de vie spécifiée avant amorçage en fatigue d'une fissure. La Figure 1 localise le pied d'aube au niveau du turboréacteur et montre les traces causées par le fretting.



**Figure 1 : Pied d'aube du CoHP d'un moteur forte puissance soumis à du fretting en température**

Les contacts aube/disque de la turbine haute pression (TuHP) d'un moteur d'hélicoptère TURBOMECA sont sensibles aux mêmes problèmes. Les températures de fonctionnement varient entre 500°C et 750°C. Actuellement, les portées d'aube de TuHP ne sont pas revêtues. La Figure 2 présente leur emplacement au sein d'un moteur TURBOMECA ainsi que les traces dues au fretting.



**Figure 2 : Portées de disques de TuHP soumises à du fretting en température**

Si les contacts aube/disque sont particulièrement concernés par ce sujet, c'est également le cas des articulations aéronautiques. D'une part, AIRBUS et SKF AEROSPACE souhaitent appréhender de façon précise les phénomènes en température dans les attaches mât-moteur d'avion, de manière à améliorer les prévisions de maintenance en service, et à réduire le poids de ces composants. D'autre part, LIEBHERR AEROSPACE et SKF AEROSPACE souhaitent étudier la faisabilité d'une articulation rotule dans des vannes de prélèvement situées en zone chaude, au niveau du moteur de l'avion. Ces articulations ont pour fonction de supporter de fortes charges, tout en permettant des mouvements de rotation ou de rotulage. Les pièces sont soumises à des contraintes sévères en termes de pression, d'amplitude de mouvement, mais aussi de températures (160-570°C). Il est important de garder à l'esprit que les tendances actuelles de conception chez les motoristes aéronautiques laissent envisager une augmentation significative de la température dans l'environnement proche des articulations. Il s'agit donc d'anticiper cette problématique future.

Les dernières avancées en matière de tribologie mais aussi en synthèse de nouveaux matériaux et notamment de nanomatériaux laissent penser que des revêtements innovants répondant aux différentes contraintes tant thermique que mécanique pourront voir le jour.

## 1.2 Objectifs

Les objectifs du projet sont multiples. En premier lieu, leur caractère est purement industriel, visant à répondre à des problématiques claires et définies. En second lieu, des objectifs scientifiques et techniques, impliquent les différents laboratoires de recherche leurs permettant ainsi de participer aux avancées scientifiques et technologiques de ce domaine de recherche. Enfin, les enjeux du projet ne sont pas uniquement technologiques mais également sociétaux et environnementaux.

D'un point de vue industriel, trois principaux objectifs sont définis :

- Le premier consiste à répondre aux besoins du marché, en développant des revêtements innovants résistants aux hautes températures et conférant de bonnes propriétés tribologiques (frottement et usure). Trois applications « pilotes » sont étudiées dans ce projet et seront développées dans la partie suivante (1.3). Elles correspondent à des débouchés possibles pour ce type de produits, clairement identifiés par les utilisateurs finaux comme n'étant pas satisfaits par les technologies existantes du marché.
- Le second objectif regroupe l'analyse et la compréhension des différents phénomènes pouvant intervenir lors de l'utilisation des solutions industrielles existantes mais ne répondant pas aux conditions sévères de fonctionnement environnantes. Ce travail d'analyse associé au développement d'outils numériques dédiés à la simulation de l'usure permettra d'identifier les limites d'application de ces solutions et d'apporter des éléments d'amélioration.
- Le troisième objectif a pour ambition de créer un réseau de compétences industrielles, alliant la mécanique et les matériaux pour la résolution de problématiques d'usure et de frottement à haute température.

D'un point de vue scientifique et technique, les objectifs visés sont les suivants :

- Etablir des essais tribologiques représentatifs des conditions d'utilisation pour la caractérisation des revêtements développés.
- Définir des outils d'analyse, afin de comprendre le scénario tribologique et mécanique de la rupture.
- Développer de nouveaux revêtements et maîtriser les techniques pour leur industrialisation.
- Valoriser et diffuser des connaissances scientifiques acquises, tant sous forme de publications dans des revues scientifiques internationales, que de dépôt de brevets ou lors de conférences.

Concernant les objectifs sociétaux, la perspective pour les entreprises partenaires de pouvoir proposer à leur clientèle des produits innovants et à forte valeur ajoutée représente une voie obligatoire pour le

maintien de leur position et la conquête de nouveaux marchés et investisseurs. D'un point de vue environnemental, les problématiques du développement durable sont intrinsèquement prises en compte dans le projet INNOLUB au niveau de la production et de la maintenance de systèmes mécaniques. Le projet s'intègre dans les grands thèmes définis au niveau européen :

- Les procédés de production « verts » des matériaux et revêtements : « Green Aircraft »
- La suppression des graisses et huiles, ce qui conduirait à l'amélioration des conditions de maintenance et à la réduction des déchets : « On time aircraft operation »
- La réduction de la consommation et des émissions : « Competitive Aircraft »

De plus, une démarche d'éco-conception est intégrée dans ce projet avec la réalisation d'une analyse de risques environnementaux, conformément aux politiques de développement durable fortes comme celles des grands groupes aéronautiques partenaires du projet.

Il est intéressant de mentionner que le projet INNOLUB est un projet faisant intervenir trois pôles de compétitivité labellisés : Astech, Aerospace Valley et Viaméca.

### **1.3 Descriptifs des applications « pilotes » et cahiers des charges**

Les équipements dits de liaison sont des éléments omniprésents dans les structures aéronautiques. Leur rôle est d'assurer des degrés de liberté en rotation dans le mécanisme dans lequel ils sont intégrés. Ces liaisons permettent entre autres d'éliminer la situation d'un assemblage pour lequel le fonctionnement se fait avec plus de contraintes que ce qui est strictement nécessaire pour le maintenir, mais interviennent également au niveau de la cinématique de l'assemblage des sous-ensembles mécaniques.

Les deux principaux problèmes généralement constatés sur des liaisons en service sont :

- Le grippage des portées lié à des conditions de glissement non favorables, entraînant la transmission d'efforts indésirables dans l'environnement mécanique de la liaison.
- Une usure importante des portées, amenant une anomalie dans le fonctionnement du mécanisme.

Ainsi, l'état de la liaison est lié au comportement du contact. Il convient donc de choisir pour cette interface un revêtement adapté pour l'application afin de minimiser les frottements et par la même occasion de limiter le grippage et ainsi augmenter la durée de vie de la liaison.

#### **1.3.1 Application « pilote » 1 (SKF/AIRBUS): Rotule aéronautique en zone chaude utilisée pour la liaison avant du moteur avec le mat-moteur.**

La liaison mat-moteur avant présente la spécificité d'être soumise à de hautes températures de 200 à 570°C. Cet environnement contraignant peut conduire à un grippage au niveau de l'interface sphérique de la rotule (Figure 3). Cet élément peut subir deux types de chargement : radial ou axial, tout en permettant des mouvements de rotation et de rotulage. Les mouvements les plus importants en termes

d'amplitude se produisent au démarrage et à l'arrêt du réacteur. Il s'agit alors d'un rotulage d'amplitude  $\pm 1,5^\circ$ . En vol, l'articulation subira les vibrations du moteur, ces mouvements engendrant du fretting au niveau de l'articulation. Actuellement, la température atteinte dans l'environnement de ces rotules lors du vol est de  $160^\circ\text{C}$ . Les moteurs de nouvelles générations disposant d'évolutions techniques devraient porter cette température à  $570^\circ\text{C}$ . Ces liaisons doivent donc résister et fonctionner à ces températures extrêmes, mais sont aussi susceptibles d'être utilisées dans des régions très froides ( $-70^\circ\text{C}$ ).

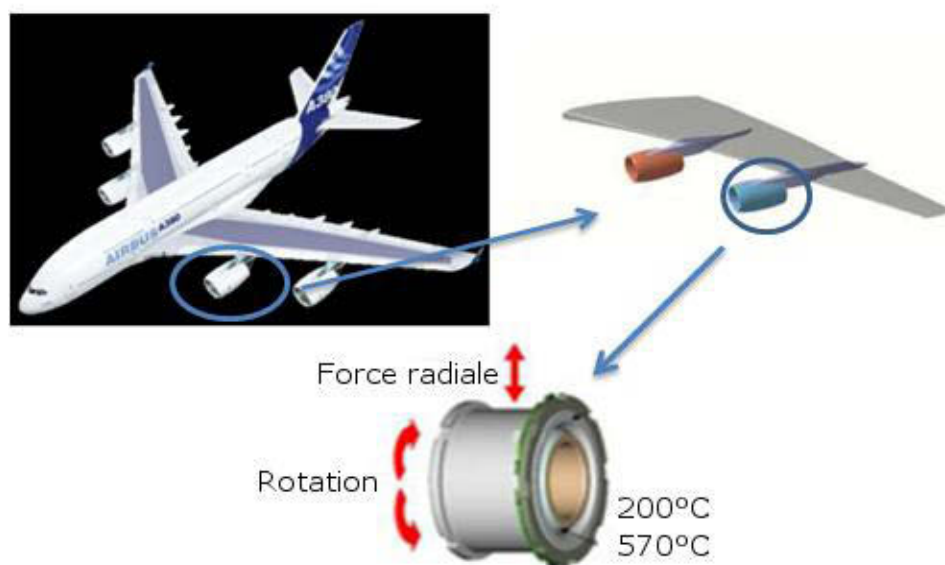


Figure 3 Articulation d'attache mat-moteur avant

Les solutions actuelles n'apportent pas entière satisfaction, notamment du point de vue de leur durabilité. En effet, ces articulations présentent une durée de vie trois à quatre fois inférieure à celle d'un avion. Airbus souhaite sélectionner des couples de revêtements permettant un minimum de dix opérations de montage/démontage « sans force » pour les liaisons des attaches mat-moteur avant.

Le Tableau 1 présente le cahier des charges de la rotule utilisée pour la liaison mat-moteur. Il résume les conditions extrêmes de fonctionnement de l'articulation tant du point de vue de la pression de contact appliquée, que sur des considérations de température ou de tribologie.

Tableau 1 : Cahier des charges de l'application 1

Géométrie du contact	Sphère mâle/ Sphère femelle
Nature du déplacement	Rotulage alterné
Amplitude	$\pm 1,5^\circ$
Température d'utilisation	$-70^\circ\text{C}$ à $160/570^\circ\text{C}$
Coefficient de frottement	Fonctionnement : 0,15 Max : 0,3
Pression de contact moyenne	50 à $70\text{MPa}$
Pression de contact locale	$200\text{MPa}$
Nombre de cycles attendu	$> 150000$

### 1.3.2 Application « pilote » 2 (LIEBHERR/SKF): Rotule d'articulation de vanne de prélèvement d'air chaud

Dans cette application, l'articulation concernée se situe dans le moteur de l'avion. Il s'agit d'une rotule utilisée dans une vanne de prélèvement d'air chaud qui fonctionne principalement en rotation (Figure 4). L'environnement thermique et vibratoire autour des moteurs d'avion devient de plus en plus sévère. Ainsi, les systèmes de conditionnement d'air, et plus particulièrement les vannes qui permettent l'extraction de l'air sur les moteurs souffrent en premier lieu du durcissement des conditions d'utilisation.

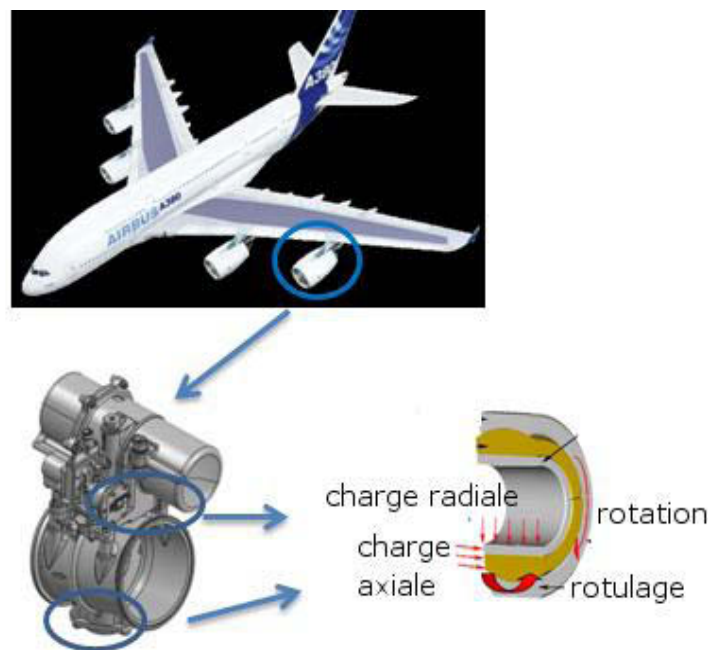


Figure 4 : Articulation pour vanne de prélèvement d'air chaud

La température dans ce type de système peut atteindre 500°C. Le Tableau 2 rassemble les autres points du cahier des charges visés pour cette application. Si à basse température de nombreuses solutions à base de paliers lisses en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou revêtus de PTFE sont utilisées et disponibles, à haute température, l'instabilité chimique du PTFE, les importants niveaux vibratoires, les fortes charges axiales et radiales appliquées ne permettent pas d'utiliser de telles solutions. Actuellement des roulements spécifiques conçus pour cette application sont fournis par SKF à LIEBHERR AEROSPACE. Toutefois ces derniers s'avèrent très sensibles aux vibrations entraînant des pannes provoquant la perte de fonction de la vanne. Ainsi ces deux industriels cherchent à développer de nouvelles solutions lubrifiantes performantes, présentant des capacités de charge élevées dans un encombrement réduit.

**Tableau 2 : Cahier des charges de l'application 2**

Géométrie du contact	Sphère mâle/ Sphère femelle
Nature du déplacement	Rotation alternée (rotulage $\pm 0,5^\circ$ )
Fréquence du déplacement	1 Hz
Amplitude	$\pm 45^\circ$
Température d'utilisation	-30°C à 450°C
Coefficient de frottement	Fonctionnement : 0,1 Max : 0,2
Pression de contact	350 MPa
Nombre de cycles attendu	>50000

### 1.3.3 Application « pilote » 3 (SNECMA/TURBOMECA) : Contacts

#### aube/disque Compresseur haute pression et Turbine haute pression

SNECMA dispose déjà de solutions de revêtement pour ses compresseurs haute pression, mais souhaite s'orienter vers d'autres traitements de surface mono-couche possédant des propriétés autolubrifiantes avec des épaisseurs d'une centaine de microns. Dans ce cas, le lubrifiant solide est présent dans tout le volume du revêtement. Ce type de solution n'est pour l'instant employé chez aucun motoriste, mais permettrait d'augmenter la résistance à l'usure grâce au lubrifiant intégré qui assurerait un faible coefficient de frottement pendant toute la durée de vie du revêtement. L'objectif principal de SNECMA consiste à étendre les durées de vie (en les doublant voire les triplant) des disques de CoHP par le biais d'une augmentation de la fiabilité des contacts pour des conditions thermomécaniques extrêmes, avec notamment une plage de températures de fonctionnement comprise entre 200°C et 450°C. L'industriel souhaite également disposer d'un outil numérique permettant de guider le concepteur dans son choix de revêtement pour la résistance au fretting/fatigue en température.

En ce qui concerne les contacts aube/disque de turbine haute pression, aucune solution de revêtement n'est actuellement employée. L'objectif est donc de choisir un revêtement adapté à de très hautes températures, qui soit compatible avec les matériaux base nickel monocristallin qui composent les aubes de TuHP. Le second objectif est de caractériser les matériaux nus en fretting/fatigue et de définir la meilleure solution de revêtements permettant un retard à l'amorçage en fissuration par fretting/fatigue à chaud. Le Tableau 3 ci-dessous résume les spécifications souhaitées par SNECMA pour son nouveau revêtement pour le fretting/fatigue en température.

**Tableau 3 : Spécifications pour le revêtement cherché (les « + » indiquent les degrés d'importance)**

Revêtement recherché	
Coefficient de frottement	++
Non agression/usure disque	++
Tenue à l'usure	+
Accommodation du contact	+



Quel que soit le revêtement innovant formulé pour les applications industrielles présentées, celui-ci fera intervenir dans sa composition un matériau connu ou moins connu disposant de propriétés lubrifiantes. La seconde partie de ce chapitre s'intéresse ainsi aux lubrifiants solides connus de la littérature, comme le graphite, le bisulfure de molybdène, le nitrure de bore ou le fluorure de graphite, tous étant déjà largement répandus depuis des décennies, mais aussi à des matériaux plus récents comme les nanoparticules de « fullerènes inorganiques » (IF pour *inorganic fullerene*) tels IF-MoS<sub>2</sub> ou IF-WS<sub>2</sub>.

## 2 Les lubrifiants solides

### 2.1 Le graphite

De couleur noire, le graphite est le plus ancien lubrifiant solide connu. Il cristallise selon une structure hexagonale [1] comme représentée sur la Figure 5 constituée d'un empilement de feuillets dits aussi plans de graphènes. Les paramètres de la maille sont  $a = 0,146$  nm et  $c = 0,670$  nm. Les atomes de carbone d'une même couche sont reliés par des liaisons chimiques fortes, covalentes  $\sigma$  et  $\pi$ , alors qu'une liaison physique faible de type Van der Waals assure la cohésion entre les atomes de carbone des différentes couches. Cet agencement entraîne une forte anisotropie avec en particulier, une faible résistance au cisaillement entre couches et de bonnes propriétés de frottement.

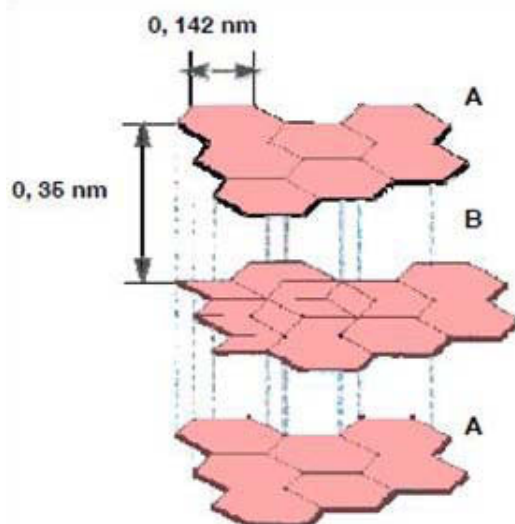


Figure 5 : Structure cristallographique du graphite hexagonal [2]

Les plans de graphènes sont empilés suivant un mode *ABAB* dans le polytype le plus stable, le graphite-2H. Dans le plan, la longueur de la liaison C-C, égale à 0,142 nm, est caractéristique d'une hybridation des atomes de carbone de type  $sp^2$ . L'espacement interfeuillets s'établit à 0,3354 nm. Le second polytype métastable et jamais rencontré sous une forme pure, le graphite-3R trigonal, présente un réseau rhomboédrique avec un empilement de type *ABCABC*.

Le graphite existe à l'état naturel, mais peut également être synthétisé avec un haut degré de pureté et de cristallinité, à partir de précurseurs organiques (houille, anthracite, coke de pétrole...). Le graphite possède une masse volumique de  $2,21\text{g/cm}^3$ , est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Tous les atomes de carbone sont hybridés  $sp^2$ , autorisant ainsi une délocalisation des électrons  $\pi$  et la conduction électrique et thermique au sein d'un plan. Bien qu'il n'y ait pas de gap dans sa structure de bandes (les bandes de valence et de conduction se recouvrent légèrement sur  $0,04\text{ eV}$ ), le graphite ne conduit pas aussi bien les électrons que les métaux à cause de sa faible densité de porteurs de charges [3]. Il se classe donc comme conducteur semi-métallique, parfois appelé semi-métal.

D'un point de vue tribologique, les excellentes propriétés de frottement du graphite sont attribuées à sa structure lamellaire avec sa facilité de clivage par glissement des plans de graphène [4]. De plus, il a été montré que l'atmosphère environnante influence grandement ses propriétés lubrifiantes [5, 6]. En atmosphère humide, son coefficient de frottement varie de 0,05 (sous forte pression) à 0,20 (sous faible pression) et reste modéré jusque vers  $500\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ , zone de températures où son oxydation commence. Sous forme de poudre, les meilleures propriétés lubrifiantes sont obtenues avec des particules de  $1\text{ à }40\text{ }\mu\text{m}$ . Au dessous de ces dimensions, et en particulier pour des granulométries moyennes inférieures à  $0,1\mu\text{m}$ , le coefficient de frottement augmente car la structure cristalline hexagonale lamellaire du graphite prend un caractère turbostratique moins favorable [7]. Si le graphite est souvent utilisé en tant que lubrifiant solide, d'autres matériaux carbonés plus récents sont également utilisés comme les nanocarbones [8, 9] et les composites carbone-carbone [10-12] par exemple.

D'un point de vue utilisation, de nombreuses applications industrielles implique le graphite. Il est utilisé sous forme de dispersions dans l'eau, dans les huiles minérales et synthétiques, dans des solvants volatils pour la lubrification à haute température (chaîne de convoyeur de four), etc. Il intervient également dans les constructions mécaniques (pièces de frottement, joints d'étanchéité...) ou comme cathode, par exemple dans l'industrie d'électrolyse de l'aluminium, et aussi grâce à sa très bonne conductibilité électrique, sous forme de balais et contacts glissants électriques. Une chimie d'intercalation peut être réalisée en utilisant son caractère bi-dimensionnel par l'intercalation d'espèces dans l'espace interfeuillet (gap de van der Waals) ; celles-ci peuvent être donneuses ou acceptrices d'électrons et ainsi modifier la structure de bandes du graphite (on parle alors de dopage n et p, respectivement). L'application la plus importante de cette chimie d'intercalation se situe dans le domaine du stockage de l'énergie par une utilisation comme anode de batterie à ions lithium. Le graphite demeure le matériau anodique de référence capable d'intercaler/désintercaler les ions  $\text{Li}^+$  à bas potentiels et sur un grand nombre de cycles [13].

## 2.2 Le bisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ )

De couleur gris métallique, le bisulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  est, après le graphite, le lubrifiant solide le plus utilisé, en raison de ses intéressantes propriétés tribologiques liées à sa structure cristalline. En effet, sa structure hexagonale lamellaire est constituée d'un empilement de couches d'atomes de molybdène, prises entre deux couches d'atomes de soufre (Figure 6).

Les liaisons entre les couches de molybdène et de soufre sont covalentes, donc fortes, alors que celles entre les couches de soufre voisines sont faibles, de type van der Waals, ce qui explique le clivage aisé entre les couches de  $\text{MoS}_2$ . La distance minimale entre atomes de molybdène et de soufre est égale à 0,241 nm, alors que la distance minimale entre deux atomes de soufre de deux couches adjacentes est égale à 0,349 nm.

Ce produit de masse volumique  $4,8 \text{ g.cm}^3$  résiste à la plupart des solvants et produits chimiques, mais pas au chlore, ni aux bases fortes, aux oxydants et à l'air au-dessus de  $450^\circ\text{C}$ . En effet, il est employé à l'air de  $-180^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$  environ en continu, et jusqu'à  $450^\circ\text{C}$  durant de courtes périodes. En atmosphère neutre ou réductrice, il est efficace jusqu'à  $650^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$  et contrairement au graphite, il conserve et même améliore ses propriétés de frottement dans le vide poussé jusqu'à  $1300^\circ\text{C}$ . Pour cette raison, il est largement utilisé en ambiance spatiale [14].

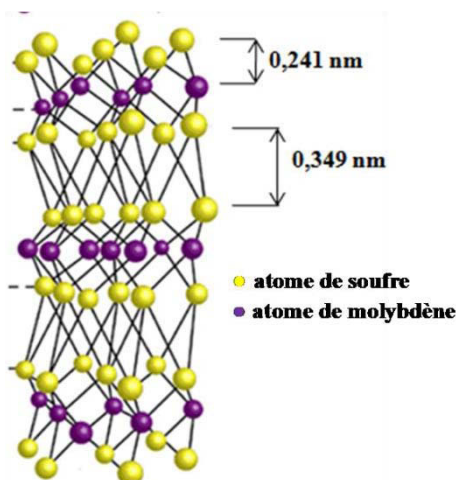


Figure 6 : Structure cristalline du bisulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$

D'un point de vue tribologique, le bisulfure de molybdène présente un meilleur coefficient de frottement que le graphite, mais s'avère plus coûteux. Sur l'acier, son coefficient de frottement est plus faible, il adhère plus facilement aux surfaces et surtout il peut être utilisé en frottement sous vide et dans les milieux anhydres.  $\text{MoS}_2$  est également moins sensible aux effets d'adsorption. Néanmoins, son coefficient de frottement augmente avec l'humidité, contrairement au graphite. De façon générale, le coefficient de frottement du  $\text{MoS}_2$  est compris entre 0,02 et 0,2 et dépend essentiellement de la

charge et de la vitesse utilisée, mais aussi de sa pureté et de la nature des matériaux de surface. Toutefois, dans la plupart des applications, il se situe dans la gamme 0,04-0,09.

Pauleau [15] a démontré dans ses travaux en 1997 que le coefficient de frottement de couches de  $\text{MoS}_2$  obtenues par brunissage (technique de polissage) augmente rapidement dans l'air ou sous argon au-dessus de 350-400°C. Les tests tribologiques réalisés sur un tribomètre de type pion-disque en alliage de nickel dans l'air ont montré qu'au-dessus de 200°C le coefficient de frottement s'établit à 0,1. Sous argon, le coefficient de frottement commence à augmenter à partir de 400°C, mais reste encore inférieur à 0,2 à 1000°C. Sous air, il augmente à partir de 300°C pour atteindre 0,5 à 650°C.

### 2.3 Le nitrure de bore

Le nitrure de bore BN est une céramique existant sous différentes formes cristallines ; les plus communes sont les structures cubique et hexagonale. La structure cubique, comme le diamant, s'avère dure et abrasive [16] tandis que la structure hexagonale (hBN) se rapproche du graphite, c'est-à-dire douce et lubrifiante. hBN également appelé *graphite blanc* à cause de sa couleur blanche à beige claire, conserve sa capacité lubrifiante dans l'extrême froid ou la chaleur, et est bien adapté aux applications de pression extrême [17].

Le nitrure de bore hexagonal possède une structure lamellaire, similaire à celle du graphite et du bisulfure de molybdène. Il est constitué d'un empilement de feuillets hexagonaux d'atomes de bore et d'azote. Chaque atome de bore est lié dans un même plan à trois atomes d'azote par des liaisons de type  $\sigma$ , et réciproquement. Les liaisons sont covalentes et la distance B-N est de 0,144 nm. Les plans sont séquencés selon un arrangement de type AA'AA'[18] maintenu par des forces de cohésion de van der Waals. La Figure 7 présente une vue en perspective de la structure cristalline du hBN.

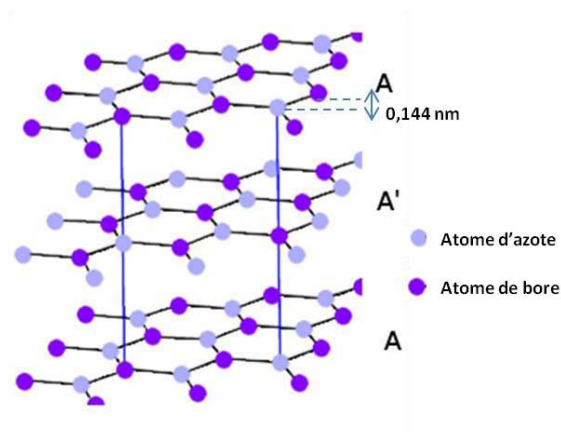


Figure 7 : Structure cristalline hexagonale du nitrure de bore ( $a = 0,2494$  nm;  $c = 0,666$  nm.)

D'un point de vue tribologique, le nitrure de bore hexagonal s'avère intéressant à haute température, car il présente des propriétés lubrifiantes supérieures à celles du graphite. Pratiquement, il peut être utilisé dans la plage de 250°C à 700°C en continu, et jusqu'à 1200°C en pointe sur des périodes

courtes [14]. A 600°C, son coefficient de frottement est égal à 0,1 alors que celui du graphite vaut 1,0 [19]. D'autre part, des expériences menées par Rowe sous vide poussé ont conduit à un coefficient de frottement de 0,7 [20].

L'intérêt tribologique du nitrure de bore étant essentiellement à haute température, son utilisation a principalement été limitée à la lubrification dans les processus de métallurgie. Toutefois, depuis quelques années, le nitrure de bore est réévalué comme étant un lubrifiant « propre » qui pourrait être une alternative à des lubrifiants tels le graphite ou le bisulfure de molybdène, pour des applications générales (lubrifiants industriels, roulements à bille en nitrure de bore fritté...). Ceci est notamment visible avec les travaux de Kimura, qui présente une étude utilisant le nitrure de bore hexagonal comme additif d'huiles lubrifiantes [21].

## **2.4 Les fluorures de graphite et les nanocarbones fluorés**

Depuis déjà plusieurs décennies, les carbones fluorés et plus précisément les fluorures de graphite sont connus pour leur utilisation comme lubrifiants solides et matériaux d'électrodes pour les piles primaires au lithium [22]. Plusieurs modes de synthèse sont employés, soit d'une part à haute température avec du fluor moléculaire  $F_2$  menant à des composés de type  $(C_2F)_n$  ou  $(CF)_n$  présentant des liaisons C-F covalentes [22, 23], soit d'autre part à température ambiante, grâce au mélange catalytique gazeux impliquant HF,  $F_2$  et un fluorure inorganique volatile tels que  $IF_5$ ,  $BF_3$  ou  $ClF_x$  [24, 25] conduisant à des composés d'intercalation  $C_xF$  fluor-graphite avec des liaisons C-F covalentes affaiblies ou ioniques. Les propriétés du fluorure de graphite noté  $CF_x$  dépendent du taux de fluoration  $x$  pouvant varier de 0,25 environ à 1,1 [14].

### **2.4.1 Structures des fluorures de graphite selon leurs modes de synthèse**

D'un point de vue structurale, pour une fluoration réalisée à haute température entre 300 et 600°C, (jusqu'à 640°C pour des graphites très cristallisés) deux types de graphites fluorés ont été identifiés. Ils sont tous deux isolants, mais de structures différentes et nommés  $(C_2F)_n$  et  $(CF)_n$ . Plus précisément, ces deux types sont formés dans des domaines de températures de l'ordre de 350-400°C et 400-640°C, respectivement. Entre 400 et 640°C, les produits formés sont non-stœchiométriques de formule  $(CF_x)_n$ , où  $0,5 < x < 1$ , la composition et la couleur variant en fonction de la température de fluoration (avec une variation continue de la couleur, du noir au blanc).

Les liaisons C-F dans ces différents composés sont purement covalentes. Leur architecture carbonée n'est plus planaire mais constituée de feuillets déformés. En effet, chaque atome de carbone, hybridé  $sp^3$ , étant lié par une liaison covalente à un fluor et trois carbones, les cycles carbonés de type cyclohexane adoptent une configuration chaise ou bateau (Figure 8). Les liaisons C-F sont perpendiculaires au plan déformé.

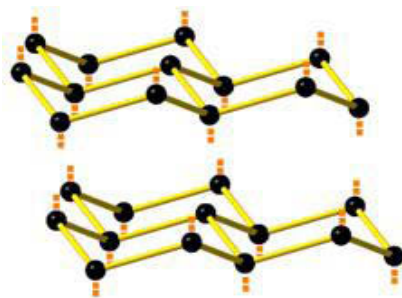


Figure 8 : Structure du graphite fluoré  $(CF)_n$

La structure des  $(CF)_n$  fut initialement décrite selon un arrangement des feuillets fluorocarbonés de type A/A' (Figure 9) dans lequel les cycles à 6 carbones sont en configuration soit chaise connectée en position trans ( $a = b = 0,2553$  nm,  $c = 0,5666$  nm groupe d'espace  $P6_3mc$ ) [26, 27] soit bateau (connexion cis-trans) ( $a = 0,4511$  nm,  $b = 2,527$  nm,  $c = 0,5673$  nm, groupe d'espace  $Pmm2$ ) [27, 28]. L'énergie nécessaire pour la transition structurale d'une configuration chaise à bateau est 2,72 eV par maille élémentaire. Plus tard, Touhara et al. [29] ont proposé un nouveau modèle structural basé sur des feuillets en conformation chaise avec un miroir plan entre les plans fluorocarbonés ( $a = b = 0,253$ - $0,257$  nm,  $c = 0,121$  nm, groupe d'espace  $P6m2$ ). La forme chaise est la conformation stable mais, suivant les conditions de synthèse, la proportion de cette conformation peut varier [29].

Pour la structure de type  $(C_2F)_n$  la séquence proposée par Touhara et al. [29] est AB/B'A' avec une période d'identité proche de 0,809 nm ( $a = b = 0,25$  nm,  $c = 1,62$  nm). Selon une autre description (Watanabe et al. [30]), la structure s'assimile à un empilement par paires de feuillets fluorocarbonés déformés et séparés par une couche d'atomes de carbone  $sp^3$  (Figure 9), les liaisons C-F étant perpendiculaires aux feuillets. Les paramètres de maille sont alors  $a = b = 0,249$  nm,  $c = 0,90$  nm. Des variations de la période d'identité peuvent être relevées dans la littérature concernant les  $(C_2F)_n$  et  $(CF)_n$  suivant la cristallinité du graphite de départ [31-33].

Les plans fluorocarbonés sont très similaires dans les deux types  $(C_2F)_n$  et  $(CF)_n$ : la distance F-F vaut 0,25 – 0,26 nm et chaque atome de fluor est entouré de 6 voisins, trois atomes de carbone dans le plan contenant le fluor considéré et trois autres dans le plan adjacent.

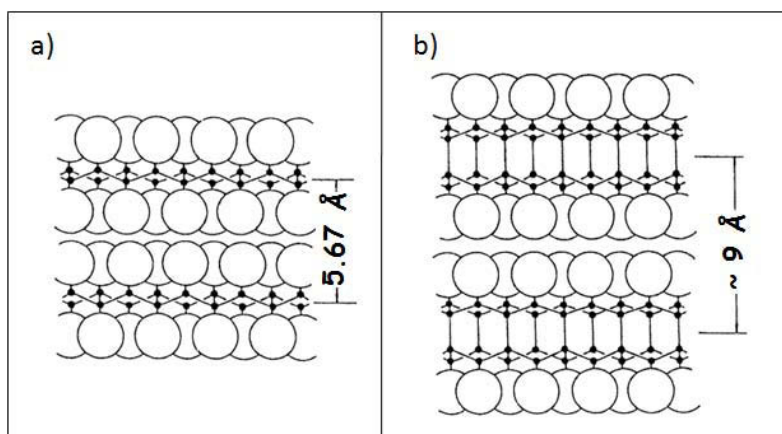


Figure 9 : Modèles structuraux proposés pour décrire les graphites fluorés  $(CF)_n$  (a) et  $(C_2F)_n$  (b)

La longueur théorique de liaison C-F est, suivant les auteurs, 0,135 nm [23] 0,136-0,137 nm [27], 0,141-0,145 nm [34], alors qu'expérimentalement Ebert et al. [28] ont estimé cette liaison à 0,140 nm et Sato et al. [30] à 0,136 nm à partir d'une étude par diffraction neutronique.

Pour les deux types de graphites fluorés haute température, la fluoration des bords de plans graphitiques forme des groupements  $CF_2$  et  $CF_3$ .

Une autre méthode de préparation des graphites fluorés  $(C_2F)_n$  consiste à oxyder le graphite avec des trifluorures de brome ou de chlore en phase vapeur ou en solution saturée [35, 36]. Cette synthèse implique la coexistence, en plus de la phase  $(C_2F)_n$ , de composés d'intercalation des molécules dans l'espace interfeuillets de  $(C_2F)_n$ . Seuls les stade 1 (stable uniquement sous une atmosphère saturée en molécules intercalées) et 2 (stable à l'air) sont formés [35, 36].

Dans les composés d'intercalation du graphite (GICs) impliquant des ions fluorures  $F^-$ , la planéité des feuillets graphitiques est maintenue (Figure 10). La nature de la liaison C-F dépend de la concentration en ions fluorures et du stade formé [37]. Pour des stades élevés contenant peu d'espèces intercalées ( $C_xF = C_{>20}F$ ), la liaison C-F est ionique. Lorsque  $x$  dans  $C_xF$  est compris entre 4 et 10 (stades 2-3), la formation des liaisons C-F entraîne une localisation des électrons des plans graphitiques mais la liaison demeure ionique. Pour le stade 1 ( $C_{2<x<4}F$ ), le caractère de la liaison se transforme passant de purement ionique à semi-ionique. Alors que pour les GICs de stades supérieurs ou égaux à 2, les diffractogrammes de rayons X peuvent être décrits par le modèle classique des stades d'intercalation (le diamètre de l'ion fluorure étant pris égal à 0,26 – 0,27 nm), la modélisation du stade 1 est plus complexe. Un mécanisme de bi-intercalation est suggéré mettant en jeu plusieurs types de feuillets intercalés dans lesquels la liaison C-F est : i) ionique avec une distance interfeuillets  $d_c$  de 0,60 nm ii) semi-ionique où la distance C-F est égale à 0,17 nm ( $d_c = 0,47$  nm) et iii) également semi-ionique avec la même distance C-F mais une double couche de fluorures créant une distance supérieure entre les feuillets, comprise entre 0,57 et 0,60 nm.

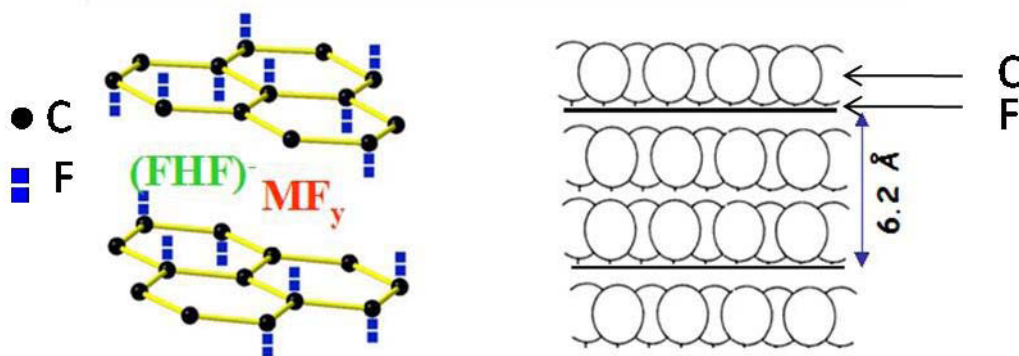
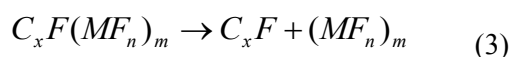
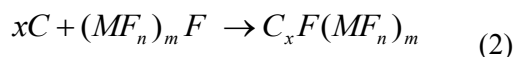
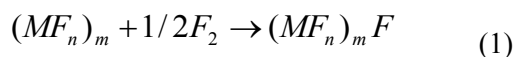
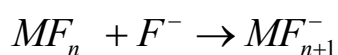
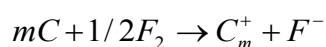


Figure 10 : Structure du graphite intercalé par les ions fluorures

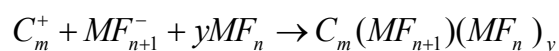
Pour augmenter la réactivité du fluor gazeux sur le graphite et donc pour réaliser une fluoration à basse température, des fluorures inorganiques non-volatiles comme  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AgF}$ ,  $\text{CuF}_2$  et  $\text{LiF}$  peuvent être mélangés à la poudre de graphite [38, 39]. Les composés d'intercalation sont alors obtenus en quelques heures à 200-300°C (si la température est abaissée, le temps de synthèse est de quelques semaines). La composition générale, calculée par prise de masse, du stade 1 (période d'identité  $I_c = 0,934$  nm) alors obtenue est  $\text{C}_{3.9}(\text{MF}_n)_{0.15-0.3}$ . Ce stade 1 correspond à un composé de bi-intercalation où des liaisons C-F ioniques et semi-ioniques coexistent. Les mécanismes d'intercalation des ions fluorures sont complexes faisant intervenir une complexation (1), l'intercalation (2) puis la décomposition (3) selon les réactions :



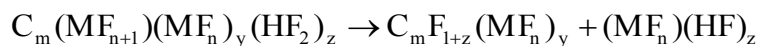
Comme pour l'ajout d'un fluorure inorganique, la présence d'acide fluorhydrique (sous forme liquide ou gaz même à l'état de traces) améliore la réactivité du fluor sur le graphite [26, 40]. Ceci a été mis à profit au Laboratoire des Matériaux Inorganiques, pour induire la fluoration du graphite à température ambiante [41, 42]. Un mélange gazeux  $\text{MF}_n\text{-HF}$  anhydre- $\text{F}_2$  est alors employé à température ambiante ( $\text{MF}_n = \text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{ReF}_6$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{BF}_3$ ) pour former des graphites fluorés de composition incluse entre les deux extrêmes  $\text{CF}_{0.85}\text{M}_{0.02}$  (de couleur blanche, avec  $\text{IF}_7$  et  $\text{IF}_5$  uniquement) et  $\text{CF}_{0.52}\text{M}_{0.06}$  (noir, avec tous les fluorures inorganiques). Le mécanisme réactionnel proposé implique dans une première étape l'oxydation du graphite par le fluor :







Par ailleurs, en présence d'un mélange gazeux  $F_2$ -HF, l'intercalation d'espèce  $HF_2^-$  et l'oxydation du GIC se produisent simultanément formant des composés ternaires  $C_m(MF_{n+1})(MF_n)_y(HF_2)_z$  qui se décomposent :



La fluoration du graphite est corrélée à l'acidité de Lewis du fluorure  $MF_n$  et au taux de complexation de  $MF_n$  par HF. Le taux de fluoration le plus élevé est obtenu en utilisant  $IF_5$  comme catalyseur qui est considéré comme un acide de Lewis légèrement plus faible que HF.

Du point de vue structurale, la période d'identité dans ces composés, variant de 5,7 à 0,61 nm, fut expliquée par une séquence alternée d'empilement des plans fluorocarbonés de densités en fluor différentes et donc impliquant deux distances interfeuillets  $d_1$  et  $d_2$  (Figure 11).

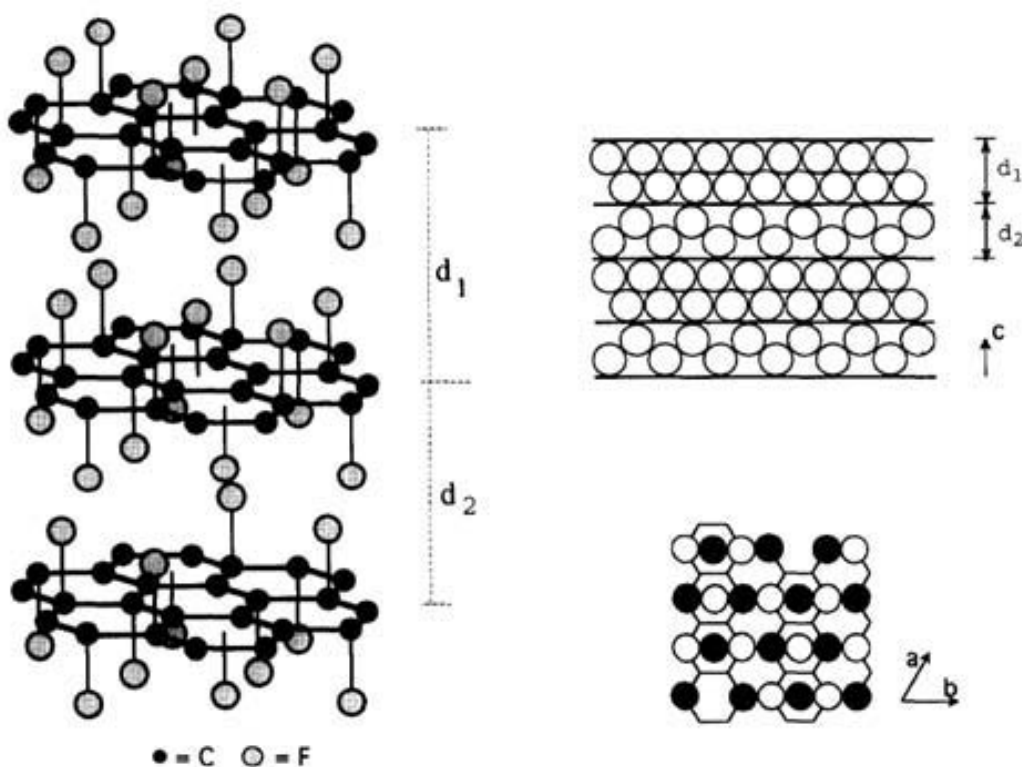
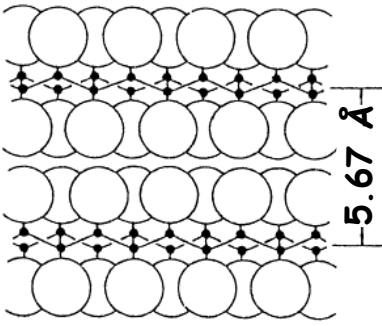
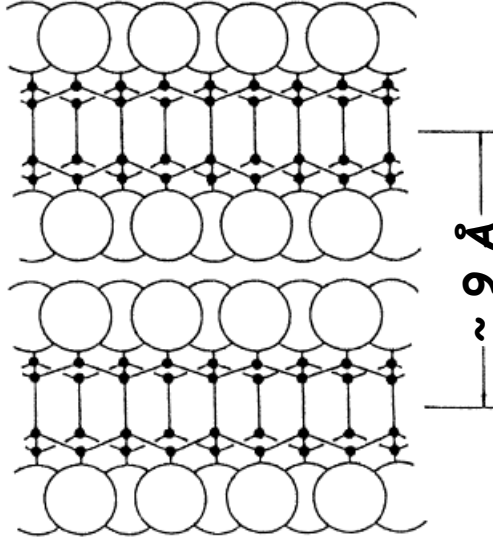
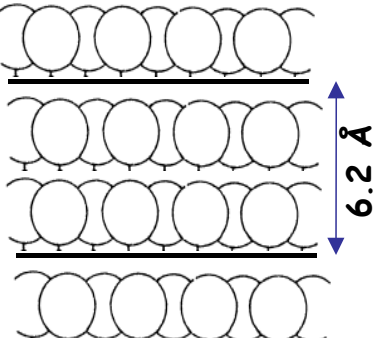


Figure 11 : Modèle structural de stade 1 du graphite fluoré synthétisé à température ambiante sous atmosphère catalytique  $F_2$ , HF,  $MF_n$

Le tableau suivant récapitule les données cristallographiques.

Tableau 4 : Paramètres cristallographiques des différents graphites fluorés

Echantillons	Structure	Représentation ● C ○ F	$d_{\text{interfeuillets}}$ (nm)	$d_{\text{C-C}}$ (nm) = $d_{001} \times 2/3$
$(\text{CF})_n$	Plans déformés $\text{C sp}^3$		0,616	0,148
$(\text{C}_2\text{F})_n$	Paires de feuillets déformés séparées par un plan carboné $\text{C sp}^3$		0,88	0,148
Graphites fluorés synthétisés à température ambiante	Structure planaire + GICs (stade 2 $d \sim 0,75\text{-}0,85 \text{ nm}$ )		0,631	0,142
			0,629	0,142
			0,626	0,142
			0,514	0,142

Tout d'abord appliquée au graphite et coke de pétrole, la fluoration a par la suite été extrapolée aux nanocarbones tels que les nanotubes [43, 44], les nanocornes [45], les nanofibres [46] ou encore les nanodisques [47]. Là encore la couleur varie en fonction du taux de fluoration, un exemple est donné à la Figure 12 concernant la fluoration de nanotubes de carbone monoparois [48].

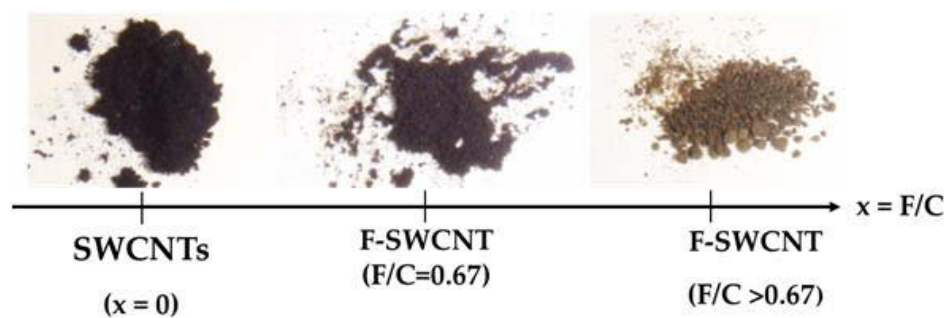


Figure 12 : Exemples de différents nanotubes de carbone fluorés monoparois en fonction du taux de fluoration F/C

#### 2.4.2 Propriétés tribologiques et stabilité thermique

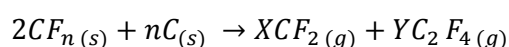
En filmabilité et en capacité de charge, le fluorure de graphite est très supérieur au graphite voire au  $\text{MoS}_2$ , du fait de la présence de fluor dans les plans [14]. De ce fait, ce matériau dispose de bonnes propriétés dans des conditions d'extrême pression. De plus, les graphites fluorés présentent de nombreux avantages, notamment une solubilité limitée dans les métaux, une forte inertie chimique, des qualités en tant qu'anticorrosif, hydrophobe et oléofuge. Toutefois, les  $\text{CF}_x$  sont de moins bons conducteurs thermique et électrique que le graphite, et cela d'autant moins que le taux de fluoration  $x$  augmente. La fluoration requière pour la formation d'une liaison C-F covalente un changement d'hybridation des atomes de carbone qui brise la délocalisation  $\pi$  dans le plan. La conduction électronique et les modes de conduction de la chaleur par les électrons et par le réseau, du fait de la création de défauts  $sp^3$  et de la présence d'hétéroatomes, s'en trouvent fortement affectés.

D'un point de vue tribologique, si le graphite a longtemps été considéré comme le meilleur lubrifiant tant en air humide qu'en air sec, il devient néanmoins abrasif en l'absence d'humidité, rendant son utilisation limitée. L'incorporation de fluor dans le graphite peut créer une répulsion supplémentaire entre les atomes de fluor en raison de sa forte électronégativité, ce qui améliore les performances tribologiques. Il a été montré pour des revêtements de graphite fluoré ou fluoro-carbone  $(\text{CF}_x)_n$ , obtenus par brunissage, que le coefficient de frottement mesuré à l'aide d'un pion en acier inox 440C est de l'ordre de 0,06. Ces valeurs sont obtenues pour des tests effectués entre la température ambiante et 430°C dans l'air sec (20 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ) sous une charge de 4,9N, et avec une vitesse de glissement de  $1,6 \text{ m.s}^{-1}$ . Au-delà de cette température, le matériau se dissocie et le coefficient de frottement augmente rapidement si la température croît [15]. En revanche, la durée de vie décroît pratiquement exponentiellement si la température augmente [49].

D'un point de vue stabilité thermique, les composés d'intercalation de 3<sup>ème</sup> stade ( $\text{C}_x\text{F}$ ) ont été étudiés par Nakajima et ses collègues. Ils ont démontré que la décomposition thermique de ces composés débute dès 100-150°C et dépend de la cristallinité des matériaux hôtes [50]. Gupta a travaillé sur la stabilité thermique des composés d'intercalation de stades 1 et 2 [51]. Deux étapes ont été observées dans la décomposition des composés à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous

atmosphère d'azote. La première est endothermique entre 200 et 300°C, la seconde exothermique vers 300°C. Les composés d'intercalation obtenus à une température inférieure à 100°C possèdent une configuration dans laquelle les plans de carbone ont conservé leur planéité [52]. La nature de la liaison C-F dépend du taux de fluoration, qui élevé, favorisera une liaison covalente [53]. De façon générale, une covalence élevée implique une stabilité thermique élevée.

Concernant la stabilité thermique des  $CF_x$  Watanabe et ses collègues ont préparé des échantillons de type  $(CF)_n$  dans une large gamme de température (593 à 883K) à partir de différents matériaux carbonés et ont conclu que des carbones bien graphitisés donnent lieu à des composés  $(CF)_n$  bien cristallisés possédant une stabilité thermique accrue [54, 55]. La décomposition thermique des  $(CF)_n$  dans le vide est exprimée par l'équation suivante :



où  $X+2Y=n$  et C est assimilé à du carbone amorphe [56].

Les produits fluorés de décomposition thermique sont gazeux alors que le carbone se reconstruit avec une perte notable de cristallinité.

Les carbones fluorés, ou  $CF_x$ , utilisés comme lubrifiants sont stables thermiquement jusqu'à 400°C en continu, 600°C en pointe dans l'air, voire 700°C dans le vide [14], ce qui les place un peu au-dessus du bisulfure de molybdène.

Par rapport aux graphites fluorés commerciaux, dans lesquels la liaison C-F est purement covalente, les moyens d'amélioration des propriétés tribologiques tiennent en trois points principaux :

- Affaiblir et moduler la liaison C-F par une méthode de fluoration à basse température
- Intercaler des espèces dans l'espace interfeuillet
- Nanostructurer le carbone fluoré en choisissant des précurseurs de dimensions nanométriques.

Ces différentes voies ont été explorées au laboratoire et tester tribologiquement par le Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (GTSI) de l'Université des Antilles et de la Guyane.

La fluoration catalytique du graphite à température ambiante grâce à un mélange gazeux  $F_2/HF/MF_n$  ( $MF_n$  étant  $IF_5$ ,  $ClF_3$  ou  $BF_3$ ) génère des graphites fluorés dans lesquels la liaison C-F covalente est affaiblie. Ces composés appelés bi-fluorés s'assimilent à des composés d'intercalation car des résidus catalytiques sont présents en faibles quantités entre les plans fluorocarbonés ( $IF_5$ ,  $IF_7$ ,  $IF_6^-$ ,  $BF_4^-$  ou  $HF$ ). Avec le double objectif d'accroître le taux de fluoration et de moduler la force de la liaison C-F, un post-traitement sous  $F_2$  pur a été utilisé à des températures de post-fluoration  $T_{PF}$  comprises entre 150 et 680°C [57, 58]. Trois types de matériaux sont alors synthétisés (Figure 13) :

- Pour des post-fluorations entre 150 et 400°C, les molécules de HF sont désintercalées, les autres catalyseurs restant présents mais en quantités décroissantes (zones A et B sur la Figure 13).
- Entre 450 et 500°C (zone C), la nature de la liaison C-F est fortement modifiée, avec un renforcement marqué de la covalence au fur et à mesure que les espèces intercalées sont libérées ou converties de ou dans la matrice fluorocarbonée. A ce stade, des carbones hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$  coexistent et ces matériaux sont qualifiés d'hybrides.
- Aux températures de post-traitement plus élevées (zone D), les graphites fluorés obtenus présentent des similitudes avec les produits commerciaux de type  $(CF)_n$ . Toutefois, les taux de défauts structuraux de type  $CF_2$  et  $CF_3$ , ou liaisons pendantes carbonées sont réduits en comparaison avec des produits conventionnels.

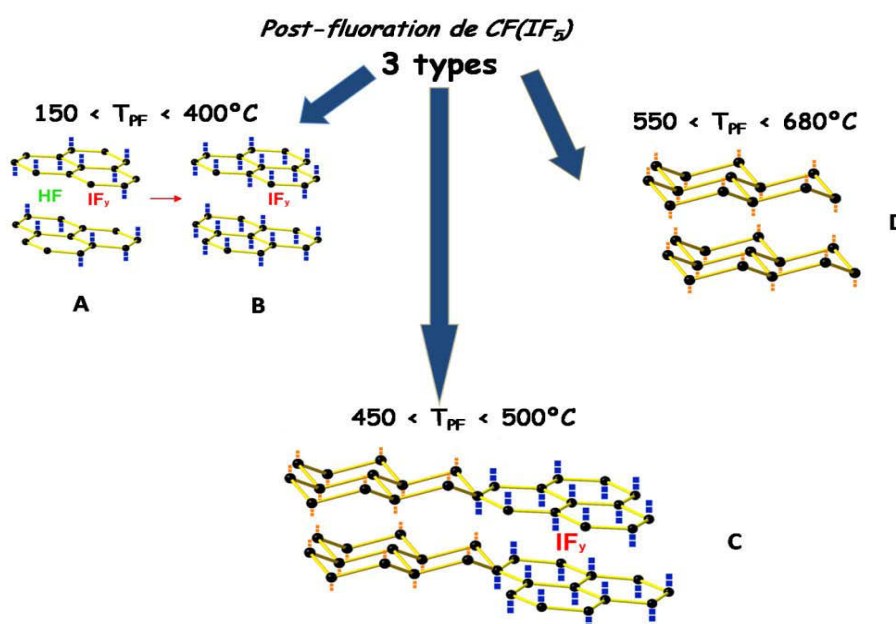


Figure 13 : Post-fluoration de graphites fluorés préparés à température ambiante avec un mélange gazeux  $F_2/HF/IF_5$

La présence d'espèces intercalées (zones A et B) permet d'obtenir des coefficients de frottement très bas, de l'ordre de 0,06 [59, 60]. L'élimination des molécules de HF est favorable pour la tenue en cyclage car cet acide corrode les pièces mécaniques. Au cours du renforcement progressif de la covalence de la liaison C-F, qui s'accompagne du changement d'hybridation de  $sp^2$  en  $sp^3$ , les coefficients de frottement remontent régulièrement pour tendre vers la valeur d'un graphite fluoré conventionnel. Le début de la zone C est identifié comme le plus favorable pour synthétiser des lubrifiants solides performants. Les composés hybrides contenant peu d'espèces intercalées s'avèrent être les meilleurs produits pour cette application. Il faut noter que la présence de carbones hybridés  $sp^2$  semble un critère d'obtention de coefficients de frottement bas.

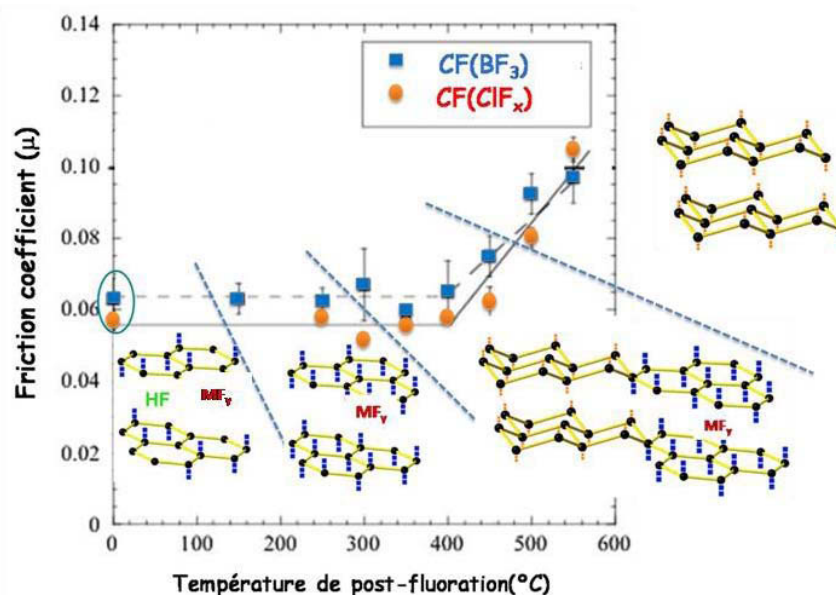


Figure 14 : Coefficients de frottement des graphites bifluorés (cas des catalyseurs  $\text{CIF}_x$  et  $\text{BF}_3$ )

L'autre voie d'amélioration des performances tribologiques consiste à considérer des carbones fluorés nanostructurés, l'idée étant de réduire les forces de surface. La première tentative au laboratoire a porté sur des nanofibres fluorées. Le précurseur commercial s'assimile à des nanotubes multiparois en nombre important, avec un diamètre de l'ordre de  $140 \pm 30$  nm, leur longueur est de  $7 \pm 2 \mu\text{m}$  (ces chiffres correspondent aux valeurs moyennées). Ces nanofibres ont subi un post-traitement de graphitisation à  $1800^{\circ}\text{C}$ . Les coefficients de frottement ont été mesurés en fonction du taux de fluoration  $x$  dans  $\text{CF}_x$  variant de 0 à 1 [61] et font l'objet d'un brevet [62]. L'incorporation d'atomes de fluor sur les parois externes induit une baisse régulière du coefficient de frottement de 0,14 pour les nanofibres vierges à 0,085 pour des nanofibres de carbone fluorées de composition  $\text{CF}_{0,15}$ . Au-dessus de ce taux de fluoration, les performances tribologiques sont quasi-constantes (Figure 15). Un moyen d'abaisser encore les coefficients de frottement, déjà excellents, consiste à disperser la poudre dans un liquide organique comme le pentane. L'énergie de surface est alors d'avantage réduite et les coefficients de frottement s'établissent à 0,04-0,05. La forte influence du pentane, d'autant plus marquée que le taux de fluoration est faible, démontre que les effets de surface sont dominants.

Le tribofilme formé présente un aspect régulier avec des ondulations dont les dimensions sont comparables à celles des nanofibres (Figure 16). Celles-ci s'alignent dans le sens du glissement et sont incluses dans une matrice plus continue (Figure 16). L'analyse Raman a montré qu'une partie des nanofibres est détériorée, formant certainement la matrice continue englobant les fibres. Cette morphologie fibreuse du tribofilme indique en outre que les nanofibres individuelles jouent un rôle clé dans les mécanismes de frottement.



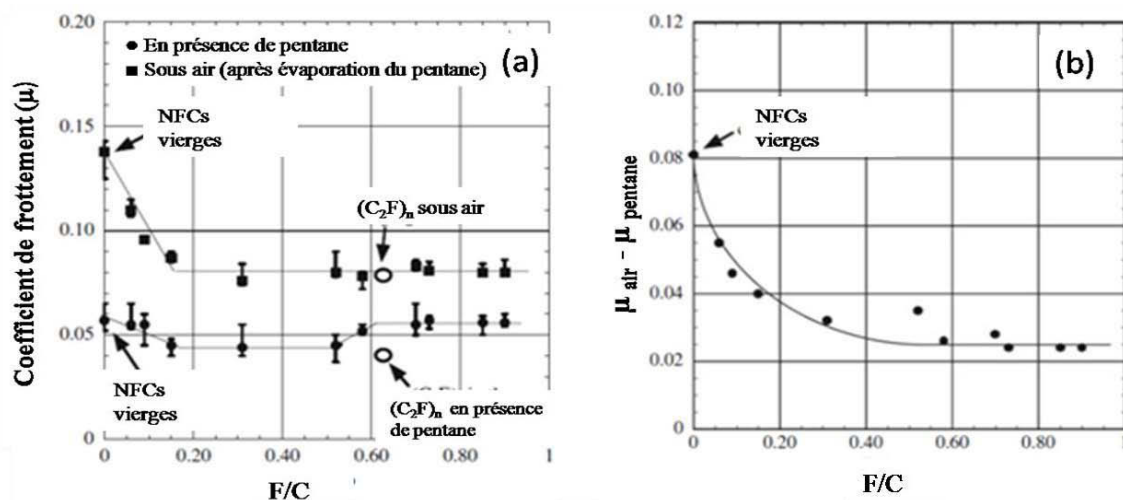


Figure 15 : Evolution des coefficients de frottement et de la différence entre les valeurs à l'air et dans le pentane en fonction du rapport molaire  $F/C$  [61]

Pour le projet INNOLUB, des nanofibres fluorées avec un taux de fluoration supérieur à  $CF_{0,15}$  devront donc être considérées. L'influence du taux de fluoration et de la méthode de fluoration appliquée aux nanofibres de carbone pourront cependant être approfondies. En outre, d'autres nanocarbones de dimensionnalités différentes seront évaluées, comme les nanodisques bidimensionnels et les noirs de carbones sphériques. L'étude tribologique comparée à ces différents nanocarbones fluorés selon deux modes de fluoration, sera détaillée au chapitre 2.

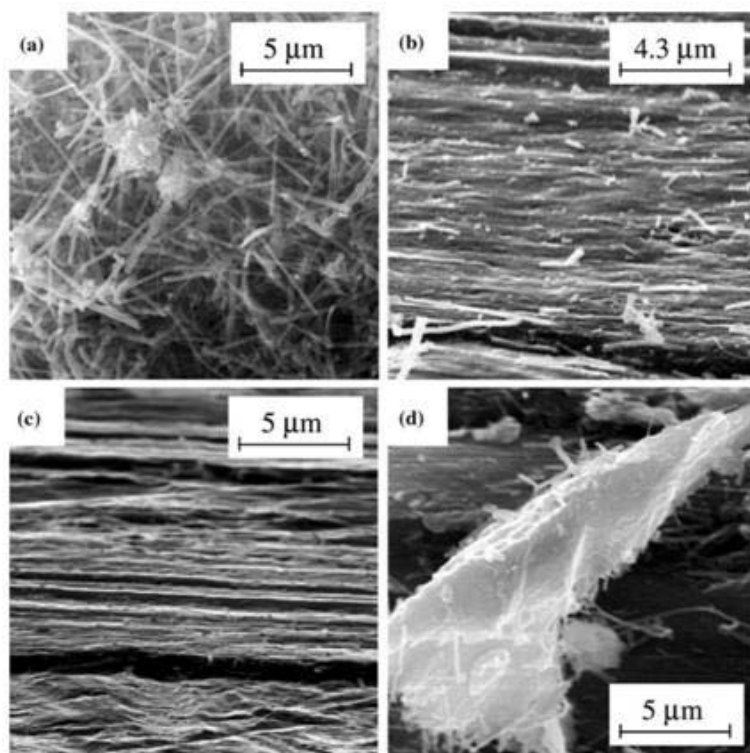


Figure 16 : Micrographies en microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre de nanofibres fluorées(a) et du tribofilms (b, c et d).

Le Tableau 5 rassemble les propriétés générales des principaux lubrifiants solides présentés, permettant ainsi une comparaison globale, notamment du point de vue de leurs stabilités thermiques et de leurs performances tribologiques.

**Tableau 5 : Récapitulatif des propriétés des principaux lubrifiants solides [14]**

Désignation	Graphite	Bisulfure de molybdène	Nitrure de bore	Fluorure de graphite
Formule	C	MoS <sub>2</sub>	BN	CF <sub>x</sub>
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,21	4,8 à 5	2,2 à 2,3	2,65
Couleur	Gris-noir	Gris-noir bleuté	Blanc crème	Gris foncé à blanc
Coefficient de frottement (25°C)	0,05 à 0,2	0,02 à 0,2	0,2 à 0,5	0,02 à 0,2
Température maximale d'emploi (°C) : - Air (1) - atmosphère neutre	450(1200) ≥2000	350 (400) 650 à 700	750 (1200) .....	400 (600) 700
Température minimale d'emploi (°C)	-180	-180	250	.....
Performances : - dans le vide - en ambiance humide - en ambiance très oxydante - en présence de radiations	Médiocre Excellente Limitée  bonne	Excellente Mauvaise Moyenne  Bonne	Non utilisé Médiocre Bonne  Bonne	Bonne Bonne Bonne  Bonne
Température d'oxydation dans l'air (°C) - lente - rapide	500 à 550 650	350 500 à 550	1200 3000	600 .....
Stabilité chimique	Excellente	Moyenne	Bonne mais hydrolyse	.....
Adhérence aux surfaces, filmabilité	Moyenne	Très bonne	Très faible	Excellente
Capacité de charge (résistance à la pression)	Très bonne	Très bonne	Moyenne	Excellente

(1) 1<sup>ère</sup> valeur : service continu ; 2<sup>ème</sup> valeur (entre parenthèses) : service exceptionnel (courte durée)

La covalence de la liaison influe fortement sur la stabilité thermique des CF<sub>x</sub>. Ainsi, la force de la liaison C-F dans les carbones fluorés dépend de son environnement : entourée de liaisons C-F la covalence sera maximale, au contraire si les plus proches voisins sont des atomes de carbone non-fluorés ayant conservé leur hybridation  $sp^2$ , une hyper-conjugaison s'établit entre la liaison C-F et les carbones qui conduit à un affaiblissement de la force de liaison. Ce concept d'hyper-conjugaison a été introduit par Sato [24] et confirmé expérimentalement par des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide [63]. Pour la suite du manuscrit, la notion de covalence affaiblie sera préférée au terme « semi-covalent » (ou « semi-ionique »).



Lorsque l'on s'intéresse à des nano-objets courbés tels que des nanotubes de carbone, la courbure du réseau carboné agit aussi de manière notable sur la nature de la liaison C-F. En effet, une courbure trop importante gêne le changement d'hybridation des atomes de carbone lors de la fluoration. Une hybridation purement  $sp^3$  n'est pas obtenue et le caractère  $sp^2$  résiduel aboutit à une efficacité moindre du recouvrement entre les orbitales atomiques hybridés du carbone et les orbitales atomiques du fluor. Ainsi la covalence est affaiblie et la longueur de la liaison C-F augmente à cause de cette courbure [64]. Dans la série fullerènes, nanotubes de carbone simple, double et multiparois, graphite, lorsque la courbure du matériau de départ avant fluoration diminue, la covalence augmente. Ceci a été mesuré expérimentalement par la variation des déplacements chimiques en RMN du solide sur les noyaux  $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$ . En outre, la courbure induit initialement une part d'hybridation  $sp^3$  dans le précurseur pour la fluoration. Les contraintes qui en découlent peuvent être relâchées par le changement d'hybridation lors de la fluoration, ce qui se traduit par des températures de réaction d'autant plus faibles que la courbure est forte. Une température de fluoration faible ne favorise pas la stabilité thermique. Dans nos objectifs initiaux d'extension de la stabilité thermique, la courbure doit donc être aussi faible que possible, de façon à favoriser la covalence de la liaison C-F, à augmenter la température de fluoration et donc à augmenter la stabilité thermique.

Les carbones fluorés en général possèdent donc des propriétés tribologiques intéressantes et de bonnes tenues en température, pouvant être améliorées en tenant compte comme décrit précédemment de leurs structures.

## **2.5 Les nanoparticules type « fullerènes inorganiques » (IF): IF-MoS<sub>2</sub>, IF-WS<sub>2</sub>**

Par analogie au carbone qui peut se présenter sous la forme d'une structure fermée (fullerènes ou nanotubes), Tenne et ses co-auteurs ont synthétisé le même type de structure fermée avec des dichalcogénures métalliques et des composés lamellaires, de formules  $\text{MX}_2$  [65]. Ces particules sont appelées « nanoparticules de type fullerène inorganique » ou IF- $\text{MS}_2$ , et peuvent être décrites comme plusieurs sphères creuses de différents diamètres (fullerènes), emboîtées pour former une structure qui ressemble à un oignon (Figure 17). Les IF ont initialement été étudiés pour leurs propriétés tribologiques et mécaniques. De plus, des résultats récents leur attribuent des propriétés électroniques intéressantes, donnant ainsi lieu à une large gamme possible d'applications pour ces matériaux (lubrifiants solides dans les industries de l'automobile et l'aéronautique, catalyse, piles rechargeables, cellules solaires, électronique...) [66].

En 1996, Feldman et ses collègues décrivent un modèle de croissance des IF-MoS<sub>2</sub> et IF-WS<sub>2</sub> [67]. Les particules constituées d'oxydes métalliques sont premièrement réduites dans un mélange de gaz contenant 5% d'H<sub>2</sub> et 95% de N<sub>2</sub>, puis réagissent ensuite avec de l'acide sulfhydrique (H<sub>2</sub>S). La surface des particules oxydées MO<sub>3</sub> (M= Mo, W) réagit initialement avec H<sub>2</sub>S, ce qui conduit à la

formation d'une couche de  $\text{MS}_2$  autour de la particule d'oxyde. La formation de cette couche de surface permet d'éviter l'agrégation et la coalescence des nanoparticules, ce qui pourrait entraîner la formation d'entités macroscopiques et  $2\text{H-MS}_2$  (structure lamellaire correspondante). La diffusion rapide de dihydrogène dans le noyau des particules permet une réduction complète des oxydes pour former  $\text{MoO}_2$  ou  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . Ce noyau est ensuite transformé lentement et progressivement en sulfure. Lorsque la réaction est terminée, l'oxyde métallique présent au centre de la structure IF a complètement réagi. Une cavité creuse est présente au centre de la particule, approximativement égale à 15% du volume total de la particule. La taille des fullerènes inorganiques formés est directement reliée à la taille des nanoparticules d'oxydes.

Néanmoins, les méthodes de synthèse de ces deux IF sont différentes. En effet, la synthèse d'IF- $\text{MoS}_2$  est une réaction en phase gazeuse, les particules de  $\text{MoO}_3$  étant volatiles à  $700^\circ\text{C}$ . Pour IF- $\text{WS}_2$ , une réaction solide-gaz se produit puisque les particules de  $\text{WO}_3$  ne sont pas sublimables en dessous de  $1000^\circ\text{C}$ .

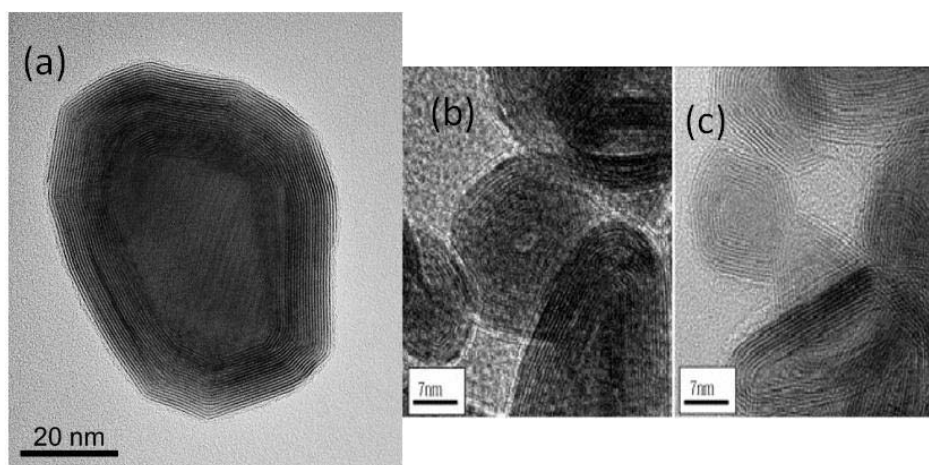


Figure 17 : Images MET de nanoparticules IF- $\text{WS}_2$  (a) [68] et IF- $\text{MoS}_2$  (b, c) [69]

Les études menées sur les propriétés tribologiques des IF- $\text{MS}_2$  ont principalement été axées jusqu'à présent sur les IF- $\text{WS}_2$ . Les études concernent l'ajout comme additif d'IF- $\text{WS}_2$  dans des huiles ou des graisses, ou leur imprégnation dans une matrice poreuse. Il est alors noté que la présence de IF- $\text{WS}_2$  implique un coefficient de frottement plus bas ( $\mu \approx 0,04$ ) et des propriétés anti-usure supérieures par rapport à la structure lamellaire correspondante ( $\mu \approx 0,06$ ) [70].

D'autres exemples seront présentés plus en détail dans la suite de ce chapitre, lorsque la mise en forme des lubrifiants solides sera abordée.

De la même façon, la nanostructuration de carbones fluorés peut conduire à un gain de performances tribologiques ; le second chapitre de ce manuscrit traitera de ce point.

### **3 Rôle de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)**

#### **3.1 Positionnement dans le projet INNOLUB**

Pour obtenir des produits performants et répondant aux exigences en termes de comportement en frottement par glissement sous charge, tout en ayant un taux d'usure contrôlée, il est nécessaire de prendre en compte les mécanismes d'usure. Trois corps distincts peuvent être identifiés dans ce mécanisme d'usure : la face accommodante, la face antagoniste et le lubrifiant. La face accommodante est la face qui doit être modelable lors du rodage de la pièce, afin d'épouser les potentielles irrégularités. Elle doit de plus présenter une bonne résistance à l'usure et un comportement « sacrificiel » au contact. La face antagoniste doit être très dure pour ne pas subir l'usure. Si un dépôt est utilisé, son adhérence avec le substrat doit être excellente. Enfin, le lubrifiant a pour rôle de réduire le coefficient de frottement entre ces deux faces.

Le laboratoire intervient dans ce projet sur ce troisième corps avec comme objectif principal de développer un vernis contenant des nanocarbones fluorées, qui assureront le rôle de lubrifiant. La solution innovante mise en œuvre interviendra sur la face dite « accommodante ».

Par ce projet, les nanocarbones fluorés synthétisés selon les méthodes propres au laboratoire sont proposés comme lubrifiants solides haute température utilisés dans des articulations aéronautiques. Les retombées attendues de ce projet pour l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand seront alors l'élargissement à d'autres marchés de la lubrification pour la protection et le traitement de surfaces de leurs produits en tant que nanolubrifiants formulés dans des vernis, des peintures, des huiles, des aérogels ou autres solvants.

L'expertise recherchée dans le cadre du projet INNOLUB tient en deux points principaux :

- La maîtrise et l'innovation dans la synthèse de nanocarbones fluorés, ainsi que dans leur caractérisation. Les modes de fluoration permettent de structurer à l'échelle nanométrique les zones fluorées et non-fluorées, résultant en des propriétés physico-chimiques non équivalentes selon leurs répartitions.
- Le choix des précurseurs carbonés nanostructurés, selon leur dimensionnalité.

Ces deux points seront développés successivement.

#### **3.2 Méthodes de fluoration**

##### **3.2.1 Fluoration directe F<sub>2</sub>**

La fluoration directe utilise le fluor moléculaire F<sub>2</sub>, comme agent fluorant. Le dispositif mis en place au laboratoire est représenté sur la Figure 18. Il comprend notamment un four piloté par un régulateur numérique de température, permettant de chauffer jusqu'à 600°C, dans lequel est placé un réacteur

tubulaire horizontal en nickel passivé par une couche couvrante de  $\text{NiF}_2$  (la passivation est réalisée préalablement à  $500^\circ\text{C}$  par réaction avec  $\text{F}_2$ ). Les zones froides du dispositif sont en acier inoxydable. Un système de refroidissement du réacteur par une circulation d'eau est placé aux deux extrémités. L'arrivée du gaz ( $\text{N}_2$  ou  $\text{F}_2$ ) peut être régulée à l'aide des différentes vannes situées en amont du dispositif. L'azote desséché sert à purger l'atmosphère du réacteur, que ce soit avant la synthèse pour éliminer l'humidité et l'oxygène résiduel, ou après, afin d'éliminer les molécules de  $\text{F}_2$  n'ayant pas réagi. En sortie, un piège contenant de la chaux sodée qui est un mélange à 10% d'hydroxyde de sodium, 80% d'hydroxyde de calcium, le reste pouvant être de l'hydroxyde de potassium, permet une neutralisation du  $\text{F}_2$  excédentaire.

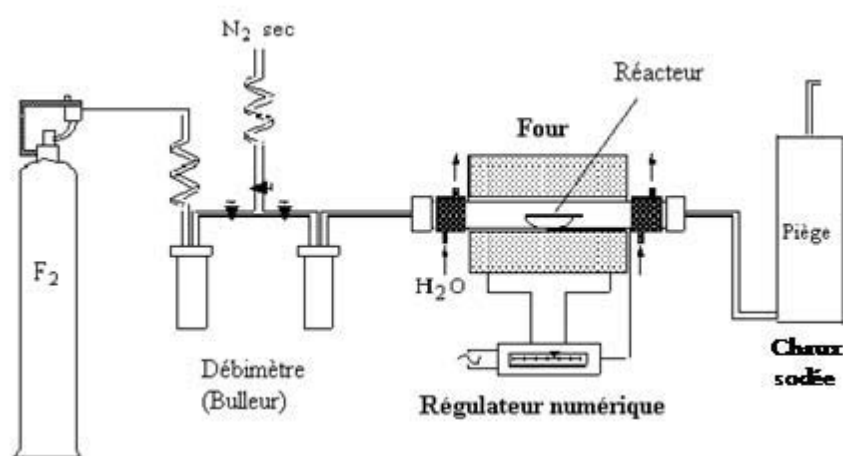
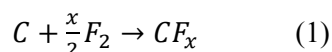


Figure 18 : Dispositif du banc de fluoration

L'étape de purge à l'azote avant chaque fluoration est importante pour éliminer les traces d'humidité, car le fluor moléculaire  $\text{F}_2$  se combine facilement avec l'humidité résiduelle de l'air pour former de l'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$ ) qui jouera un rôle de catalyseur dans un processus de fluoration dès la température ambiante, augmentant ainsi de façon aléatoire le taux de fluoration selon le taux d'humidité et la cinétique de réaction.

D'un point de vue expérimental, le protocole de synthèse consiste à faire réagir directement le fluor gazeux et le matériau carboné à une température de fluoration définie, pouvant être comprise entre la température ambiante pour les matériaux fragiles comme les polymères, les fullerènes ou les nanotubes de carbone mono-parois, et  $600^\circ\text{C}$  pour les matériaux graphitisés. La durée de fluoration est généralement comprise entre 20 minutes et 16 heures selon le type de matériaux. Pour chaque synthèse, 100 mg de produit sont utilisés. Toutes les fluorations sont effectuées sous atmosphère de fluor moléculaire (1 atm.) sans aucune dilution (équation 1). Avant et après chaque manipulation, un balayage d'au moins une heure sous azote est effectué.

La réaction gaz/solide mise en jeu est la suivante :



Lorsque  $x$  est inférieur ou égal à 1, le procédé conduit à l'incorporation d'atomes de fluor dans la matrice carbonée.  $x$  peut légèrement dépasser l'unité, si des groupements  $CF_2$  et  $CF_3$  sont formés en bords de plan graphitique et/ou dans les défauts de structure. Dans les cokes de pétrole fluorés,  $x$  peut atteindre 1,2 voire 1,3 car la taille des plans carbonés est faible et le ratio carbones de bords de plan sur carbones totaux augmente par rapport au graphite. Pour des matériaux réactifs de par leur porosité, leur haute surface spécifique, comme les carbones activés [71, 72] ou leur nature chimique, comme les polymères [73, 74], le taux de fluoration peut dépasser 3 et former des groupements volatiles comme  $CF_4$  et  $C_2F_6$ ; le carbone se décompose alors et « brûle » sous atmosphère fluorée comme il peut le faire avec l'oxygène de l'air à haute température ( $< 600^\circ C$ ).

La Figure 19 qui illustre schématiquement la réactivité des différentes formes allotropiques de carbone vis-à-vis du fluor moléculaire peut être séparée en trois zones de température  $T_F$  lorsque l'on procède en mode dynamique, c'est-à-dire sous flux de fluor gazeux moléculaire pur :

- A basse température ( $-10 < T_F (^\circ C) < 50$ ) pour les fullerènes  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  et des carbones non cristallisés désordonnés, la fluoration est efficace dès la température ambiante et un taux de fluoration  $F/C$  proche de 1 peut même être atteint.
- A température moyenne ( $50 < T_F (^\circ C) < 300$ ), les nanotubes mono-parois SWCNTs réagissent.
- A haute température ( $T_F > 300^\circ C$ ), la fluoration des graphites et des nanotubes multiparois et nanofibres (NFCs) commence à une température supérieure à  $300^\circ C$  du fait de leur degré élevé de graphitisation ou de l'accessibilité limitée aux tubes internes.

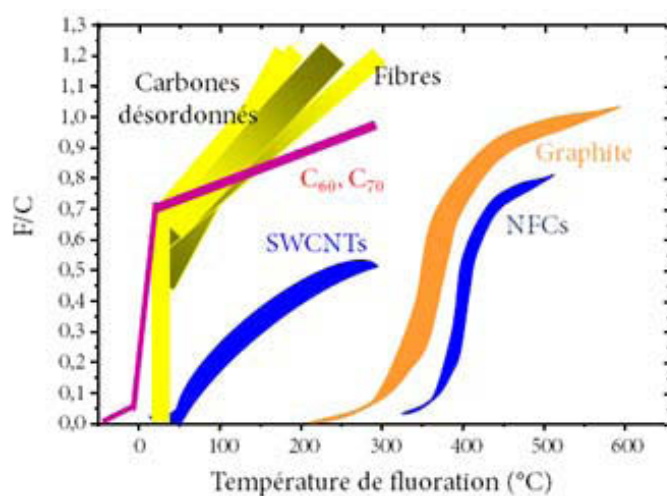


Figure 19 : Evolution du taux de fluoration de différents précurseurs carbonés en fonction de la température de fluoration sous flux de fluor gazeux moléculaire

Quatre facteurs principaux influent sur la réactivité du carbone en milieu fluoré :

- La réaction gaz/solide dépend de la taille des grains ou des particules du précurseur et de sa surface accessible au fluor. Plus la taille de cristallites et le taux de carbone  $sp^2$  seront faibles, plus la température de fluoration sera basse. En outre, un développement de la porosité induira une réactivité forte vis-à-vis du fluor par augmentation de la surface de contact entre le gaz et le carbone.
- Le taux de graphitisation : son accroissement induit des températures de fluoration plus élevées (graphite et nanofibres graphitées). Un ordre cristallin implique la diffusion du fluor dans l'espace de van der Waals ainsi qu'une réorganisation structurale à grande échelle, qui ne peuvent se produire sans catalyse qu'à température supérieure à 350 °C pour le graphite.
- A taux de graphitisation comparable, une structure fermée, constituée de tubes emboîtés ou de feuillets enroulés comme dans le cas de nanofibres de carbone traités à 1800°C sous argon, sera moins réactive qu'une structure ouverte comme le graphite. La différence se réalise sur l'accès du fluor dans la structure hôte. Ainsi, à 380°C sous flux de fluor moléculaire, le graphite présentera un taux de fluoration élevé,  $CF_{0,61}$  avec une structure de type  $(C_2F)_n$ , alors que les nanofibres seront seulement fluorées sur les tubes externes avec un rapport molaire F/C de 0,06. Cette différence structure fermée/ouverte sera souvent évoquée tout au long de ce manuscrit.
- La courbure dans le cas des fullerènes et dérivés implique une part d'hybridation  $sp^3$  dans le précurseur carboné. Les contraintes ainsi générées peuvent être en partie libérées si la fluoration se déroule avec conversion de l'hybridation de  $sp^2$  en  $sp^3$  lors de la formation de la liaison C-F. Ainsi, une courbure forte induira une réactivité accrue, expliquant le positionnement des nanotubes et fullerènes dans la Figure 19.

La fluoration directe est une technique de synthèse efficace et relativement simple. Les paramètres ajustables sont le temps de réaction, sa température, le débit de fluor gazeux, sa dilution avec un gaz inerte comme le diazote. Toutefois, des limites apparaissent lors de la fluoration de certains matériaux dits « fragiles » de type polymère, carbones poreux ou SWCNTs, dues à la grande réactivité du fluor moléculaire. En effet, lorsqu'un flux dynamique est utilisé, le fluor moléculaire se trouve toujours en excès à la surface du carbone pouvant conduire à une dégradation si la température est trop élevée ou si l'agent fluorant est introduit trop rapidement. Ainsi, la fluoration par décomposition thermique d'un agent fluorant solide semble être une alternative adaptée pour ces matériaux, en considérant son efficacité pour la synthèse des fullerènes fluorés [75, 76].

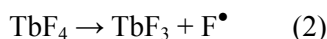
### 3.2.2 Fluoration contrôlée par agent fluorant $TbF_4$

Comme pour la fluoration directe, le concept est présenté dans ce premier chapitre mais les modes opératoires seront décrits dans le chapitre 2.

Principalement connue pour la synthèse des fullerènes fluorés [75, 76], la fluoration par agent fluorant solide n'a été que peu étudiée pour les matériaux carbonés graphitisés. Cette méthode a pour objectif de fournir exactement la quantité de fluor nécessaire à une matrice, de façon à favoriser la stœchiométrie désirée et à limiter sa décomposition. Cette technique est ainsi également appelée « fluoration contrôlée ».

La fluoration par agent fluorant solide permet une libération par décomposition thermique ou mécanique du fluor atomique  $F^\bullet$ , le but étant de contrôler l'apport de fluor et éventuellement de moduler la covalence de la liaison C-F en jouant sur la différence de réactivité entre fluor atomique et fluor moléculaire. Cette méthode de fluoration a également la particularité de répartir le fluor atomique au sein du matériau de façon homogène comparativement à une fluoration directe. Il s'agit donc d'étudier le comportement thermique des matériaux fluorés selon ce type de fluoration, de manière à conclure sur l'influence de la méthode de fluoration sur la stabilité thermique.

Parmi les différents agents fluorants solides existants, le tétrafluorure de terbium  $TbF_4$  a été sélectionné du fait de nombreux avantages. En effet, sa température de décomposition thermique est relativement basse (300-400°C) évitant ainsi sa sublimation synonyme de perte de rendement comme pour  $CeF_4$  [77] ; la quantification est alors possible selon le mécanisme réactionnel suivant :



La Figure 20 présentant une courbe d'analyse thermogravimétrique du  $TbF_4$  sous flux d'argon, prouve qu'exactly une mole de fluor atomique est libérée lors de sa décomposition thermique.

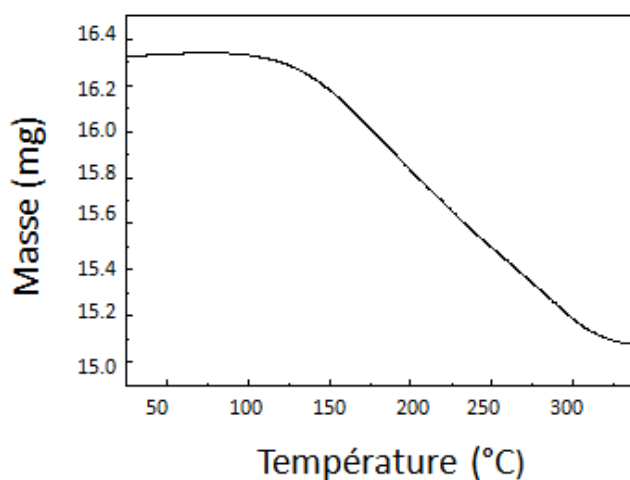


Figure 20 : Courbe ATG du  $TbF_4$  sous flux d'argon (vitesse de chauffe : 2°C/min)

Des études ont montré que les fluorures de terbium tétravalents présentent un caractère ionique prédominant, et sont à ce titre, des isolants électroniques [78]. Cette caractéristique n'est vraie que pour les composés comportant uniquement du terbium tétravalent qui sont des poudres blanches.

Lorsque deux degrés d'oxydation du terbium sont présents simultanément, les composés colorés peuvent présenter une conduction de type hopping électronique entre  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{4+}$ .

Par ailleurs, selon une étude de Chilingarov et *al.*[79],  $\text{TbF}_4$  constitue un excellent générateur de fluor atomique  $\text{F}^\bullet$ . Le fluor atomique peut se recombinaison en fluor moléculaire et l'équilibre  $2\text{F}^\bullet \leftrightarrow \text{F}_2$  s'établit. La réactivité de  $\text{F}^\bullet$  étant supérieure à  $\text{F}_2$ , il est consommé lors de la réaction avec le carbone et l'équilibre est déplacé dans le sens de sa formation au détriment de  $\text{F}_2$ . Cet équilibre permet de maintenir une concentration constante et un apport régulier de fluor atomique sur une dizaine d'heures dans nos conditions expérimentales.

Le produit de décomposition en fin de réaction ( $\text{TbF}_3$ ) est stable à l'état solide. La transformation de  $\text{TbF}_4$  en  $\text{TbF}_3$  est systématiquement analysée par DRX ; la raie unique visible à  $30,3^\circ$  en  $2\theta$  sur le diffractogramme de  $\text{TbF}_3$  permet de différencier les deux fluorures (Figure 21).

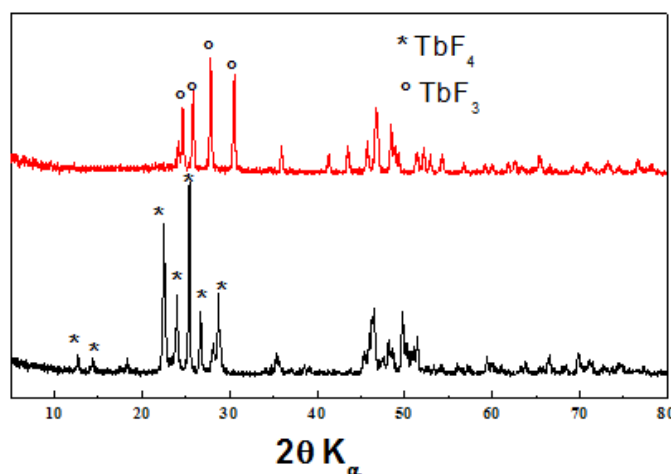


Figure 21 : Diffractogrammes X de  $\text{TbF}_3$  et  $\text{TbF}_4$

Avant chaque fluoration, le  $\text{TbF}_4$  doit être fraîchement régénéré car il est hygroscopique. La régénération consiste en une fluoration directe sous  $\text{F}_2$  à  $500^\circ\text{C}$ . Toutefois, la température de régénération ne doit pas dépasser  $500^\circ\text{C}$ , car au-delà, la décomposition thermique du terbium tétravalent peut conduire, même sous atmosphère de fluor, à des composés fluorés à valence mixte ( $\text{Tb}_4\text{F}_{15}$ , soit  $\text{Tb}^{\text{III}}\text{Tb}_3^{\text{IV}}\text{F}_{15}$ ) qui sont eux, fortement colorés du fait du transfert d'intervalence [78].

Concernant le dispositif utilisé, quelques modifications ont été effectuées sur le banc de fluoration présenté en Figure 18 pour répondre aux conditions de cette méthode de synthèse. Ainsi, le milieu réactionnel est confiné à l'aide d'un système de vannes où les deux extrémités du réacteur sont fermées. Ce dispositif permet de conserver la quantité de fluor atomique libéré par décomposition thermique de l'agent fluorant, contrairement à la fluoration directe, où le flux de fluor gazeux circule librement. Deux nacelles sont placées à l'intérieur du réacteur, contenant respectivement l'agent fluorant ( $\text{TbF}_4$ ) et la matrice à fluorer qui seront ensuite chauffées séparément. Une sortie est reliée à



une pompe et un manomètre a été installé avant la sortie du réacteur (Figure 22) ce qui permet de contrôler à la fois la pression dans le réacteur, et de pouvoir placer le réacteur sous vide primaire.

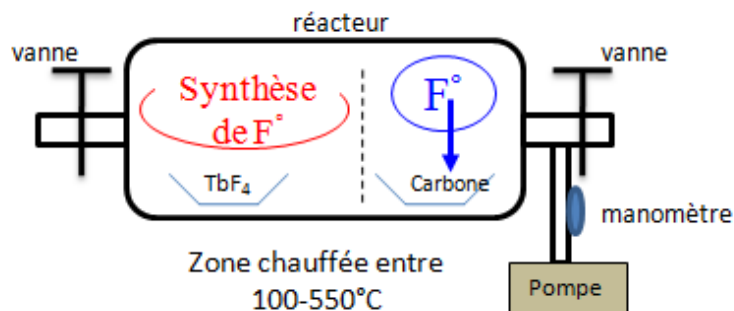


Figure 22: Schéma représentatif d'une fluoration par l'agent fluorant  $\text{TbF}_4$

Les différences de réactivité entre carbone et fluor sont apparentes sur la Figure 19 en considérant la réaction avec le fluor moléculaire. Le laboratoire dispose d'une gamme élargie d'agents fluorants solides par la possibilité de fluorer différents précurseurs sous  $\text{F}_2$ , par exemple des chlorures, des nitrates, des oxydes de métaux de transition pour former les fluorures correspondants à leur plus haut degré d'oxydation ( $\text{FeF}_3$  et  $\text{CoF}_3$  par exemple). Ceux-ci sont aussi identifiés comme agents fluorants susceptibles de libérer du fluor atomique. Le difluorure de xénon ( $\text{XeF}_2$ ) est également synthétisé au laboratoire. Son mode d'action diffère par rapport à  $\text{TbF}_4$ . En effet, il se décompose spontanément à la surface du carbone pour libérer le fluor atomique, naissant donc extrêmement réactif vis-à-vis du carbone, et du xénon gazeux, inerte chimiquement. Le mélange direct des cristaux de  $\text{XeF}_2$  et de la poudre de carbone est donc envisageable mais risque d'induire une fluoration très inhomogène. La méthode privilégiée consiste à séparer l'agent fluorant et le carbone dans le réacteur fermé. L'équilibre de sublimation  $\text{XeF}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{XeF}_2(\text{g})$  est alors mis à profit. En effet,  $\text{XeF}_2$  se présente sous la forme d'un solide cristallisé à température ambiante mais possède une pression de vapeur qui augmente drastiquement avec la température passant de 3,8 mm Hg à  $25^\circ\text{C}$  à 318 mm Hg à  $100^\circ\text{C}$ .

Le fluor atomique possède une réactivité supposée supérieure au fluor moléculaire  $\text{F}_2$  et une diffusion dans la matrice carbonée facilitée selon ses dimensions. Ainsi, quelle que soit la matrice fluorée, polymère (polyéthylène) [80], carbure ( $\text{SiC}$ ) [81], ou nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) [48] les mécanismes de fluoration diffèrent selon que l'espèce réactive est  $\text{F}^\bullet$  ou  $\text{F}_2$ . Ceci est bien illustré par l'exemple de la fluoration des SWCNTs (HiPCO) [48]. La première différence est visualisée par microscopie électronique en transmission (MET). Les tubes fluorés par  $\text{XeF}_2$  apparaissent plus isolés. De plus, leur surface est moins abîmée par la fluoration (image (d), Figure 23). La caractérisation des tubes fluorés par spectroscopie Raman en étudiant les modes de respiration à basses fréquences et l'analyse de propriétés optiques ont démontré que la fluoration par  $\text{F}^\bullet$  concernait tous les tubes quelle que soit leur position dans le fagot y compris pour les moins fluorés avec une composition de  $\text{CF}_{0,05}$ . Au contraire, avec un taux de fluoration similaire ( $\text{CF}_{0,04}$ ) certains modes de

respiration sont conservés pour les tubes traités par  $F_2$ , probablement à cause des tubes positionnés à l'intérieur des fagots et difficilement accessibles pour le fluor moléculaire. La répartition du fluor à la surface d'un tube est également différente. La fluoration par  $F_2$  conduit à des zones fluorées larges coexistant avec des segments non fluorés (image (a) Figure 23). Des calculs selon la théorie fonctionnelle de la densité électronique (Density Functional Theory ou DFT) ont été menés pour expliquer ces différences en considérant un objet formé d'une répétition infinie de segments de tubes (8,8) [82]. L'action catalytique de l'acide fluorhydrique a été prise en compte [83]. Ces molécules sont toujours présentes à la surface du carbone du fait de l'adsorption d'eau, qui se convertit en HF lors de l'apport de fluor. Du fait de la grande différence des énergies de liaison entre la molécule HF et un segment non-fluoré d'une part, (0,15 eV selon un mode d'interaction faible de type physisorption) et un bord de segment fluoré d'autre part, (0,47 eV –chimisorption–), le second processus est privilégié ; la fluoration se poursuit à partir des bords fluorés et ces parties croissent selon une addition 1,2 par l'effet catalytique de HF (image (b) Figure 23). La situation est différente pour le fluor atomique car l'énergie de liaison est forte, (2,38 eV) et l'addition se réalise donc spontanément. Ensuite, du fait de la répulsion électrostatique créée par les fluors greffés, les autres atomes de fluor se répartissent de manière homogène le long du tube (Figure 24 et 25). Ce scénario est en bon accord avec les données de RMN [48].

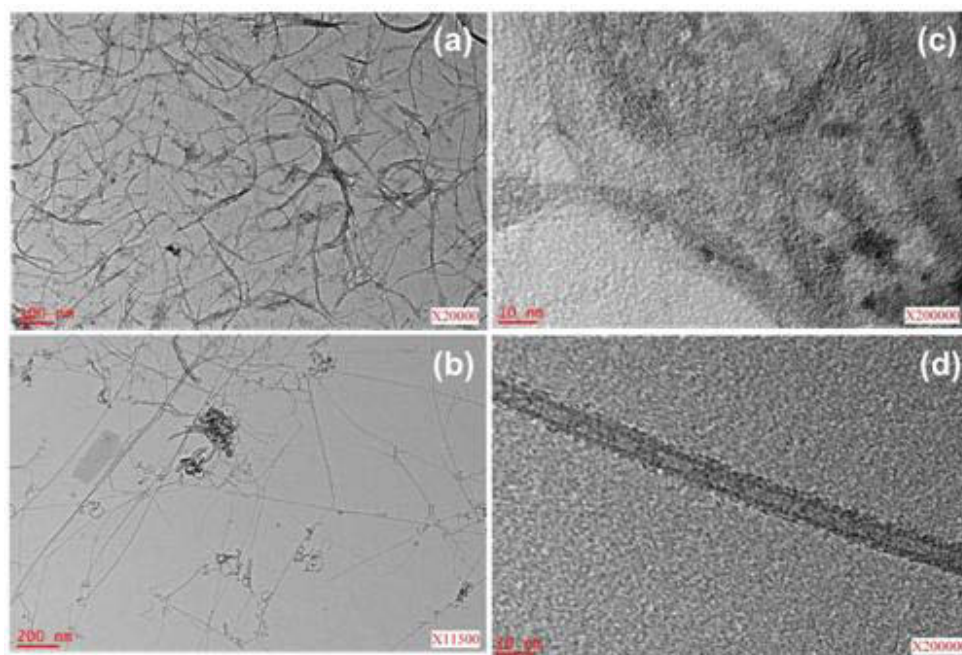


Figure 23 : Image de microscopie électronique en transmission de SWCNTs HiPCO fluorés par  $F_2$  (a et c) et par  $XeF_2$  (b et d) [48]

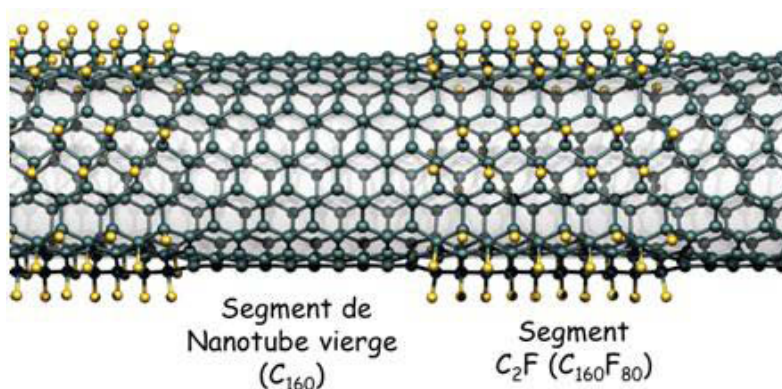


Figure 24 : Représentation d'un nanotube fluoré par  $F_2$

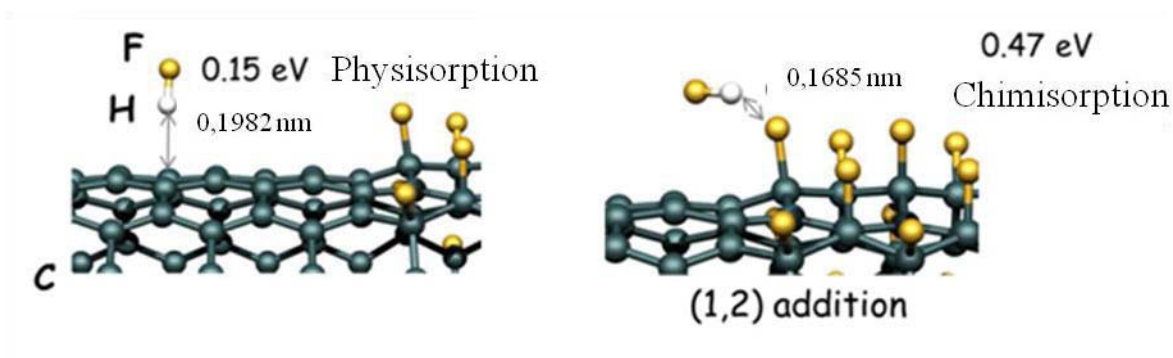


Figure 25 : Mode d'interaction de HF avec les segments non-fluorés (physisorption) et fluorés (chimisorption).

Cette répartition plus homogène soulignée ici par la distribution des atomes de fluor le long du tube monoparois et dans les fagots a aussi été observée pour la fluoration de couches minces de carbure de silicium, mettant ainsi en avant une texture hiérarchisée particulièrement favorable au développement d'un caractère super hydrophobe des couches minces [81]. La nature chimique des produits de la fluoration varie aussi selon l'espèce réactive. Ainsi dans le cas de la fluoration d'un polymère commercial, le polyéthylène, des groupements  $>CHF$  sont formés majoritairement lorsque le fluor atomique est employé alors que  $F_2$  génère principalement  $>CF_2$  [80].

Un des enjeux scientifiques de ce travail est d'évaluer l'impact du mode de fluoration sur la distribution des atomes de fluor, et par conséquent l'effet sur la stabilité thermique et les propriétés tribologiques.

Avec l'optique de disperser les charges lubrifiantes performantes dans une matrice polymérique, notre choix de précurseur carboné s'est orienté vers des matériaux nanostructurés, présentés dans la partie suivante. Le taux de graphitisation devra être le plus élevé possible de manière à augmenter la température de fluoration et ainsi espérer une stabilité thermique étendue. Ces choix initiaux orientent aussi nos méthodes de fluoration : le tétrafluorure de terbium sera privilégié par rapport à  $XeF_2$  car sa décomposition se déroule à haute température et il s'avère plus adapté pour des carbones graphitisés.

## 4 Les matrices carbonées de l'étude

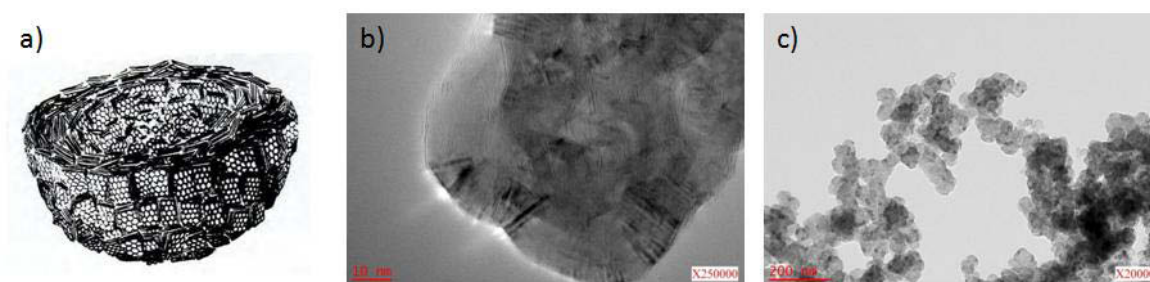
Au sein de ce projet, l'objectif du laboratoire consiste à synthétiser des nanolubrifiants solides à base de carbones fluorés. Si le matériau principalement choisi pour ce projet est la nanofibre de carbone, pour ses avantages notamment en termes de structure et du point de vue tribologique, d'autres matériaux carbonés, présentant une morphologie et une structure différentes seront également étudiés. Ainsi trois matrices sont présentées : les noirs de carbone (structure 0D), les nanofibres de carbone (structure 1D) et les nanodisques/nanocônes de carbone (2D).

### 4.1 Les noirs de carbone graphitisés (0D)

Les noirs de carbone sont produits par la combustion incomplète du pétrole ou de certains composés d'origine végétale [84]. Ils interviennent dans un certain nombre d'applications industrielles comme les piles à combustibles, les batteries secondaires à ions lithium, le stockage de l'énergie, les capteurs chimiques, les appareils électroniques ou les supercondensateurs [85-87].

Le terme « noir de carbone » désigne une large gamme de produits carbonés issus de différents procédés de synthèse tels que le procédé *furnace* (au four), le procédé *channel* (de contact), le procédé *lampblack* (noir de fumée), le procédé noir d'acétylène, le procédé *thermal* (thermique) ou encore le procédé plasma [84]. Récemment des voies de synthèse alternatives ont été étudiées comme par exemple l'utilisation d'un réacteur à flamme en aérosol [88], ou encore à l'aide d'une ressource renouvelable telle que l'écorce de riz, disponible en abondance dans des pays comme la Chine [89].

Les noirs de carbone appartiennent du fait de leur faible taux de cristallinité à la variété des carbones aromatiques turbostratiques, caractérisés par des températures de formation comprises entre 700°C et 2500°C. Les couches aromatiques qui les composent sont des graphènes (structure 2D) empilés parallèlement avec un désordre par rotation qui est à l'origine du terme turbostratique [90] (Figure 26).



**Figure 26 :**(a) Modèle représentant la structure en coupe d'une particule de noir de carbone graphitisé composée de cristallites ;(b) et (c) images MET d'agrégats de noirs de carbone

Les noirs de carbone se présentent sous la forme de particules sphériques, de dimensions variables, toujours inférieures au micromètre. Celles-ci sont essentiellement composées d'atomes de carbone, cependant d'autres éléments comme l'oxygène, l'hydrogène, le soufre et l'azote provenant des

précurseurs de synthèse, peuvent être présents en quantités très faibles selon le procédé de synthèse employé.

Les noirs de carbone graphitisés peuvent être classés en trois types selon les modes d'arrangement des feuillets de graphène : en particules, en agrégats et en agglomérats. Les particules possèdent des dimensions pouvant varier entre 5 et 100 nm. Ces nanoparticules qui ne sont pratiquement jamais isolées, fusionnent pour former des agrégats généralement constitués de dizaines de particules (Figure 26 (c)), et dont la cohésion est assurée par des liaisons de type van der Waals. La distance inter-plan est grande, 0,35 à 0,36 nm pour les noirs de carbone non graphitisés et 0,38 pour ceux qui le sont, et l'aire spécifique des noirs de carbone peut aller jusqu'à quelques centaines de  $\text{m}^2/\text{g}$  [91]. Les agglomérats formés par les agrégats peuvent atteindre des tailles comprises entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Les noirs de carbone sont aussi couramment appelés « pellets », et correspondent à des objets millimétriques [91].

D'un point de vue chimique, les procédés de fabrication des noirs de carbone peuvent être classés en deux catégories :

- Procédés basés sur la combustion incomplète d'hydrocarbures
- Procédés basés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures

Ces deux procédés diffèrent par la présence ou non d'oxygène dans le milieu. La majeure partie de la production actuelle se fait par le procédé au four, basé sur la combustion incomplète d'un hydrocarbure  $\text{C}_x\text{H}_y$  qui s'obtient par injection du précurseur dans une flamme turbulente. Cette combustion génère l'énergie nécessaire au craquage de la partie non brûlée de l'hydrocarbure [91-93]. Les températures de formation de noirs de carbone dépendent du rapport carburant/comburant et sont généralement comprises entre 1127°C et 1627°C. Le procédé fonctionne en continu dans un réacteur fermé caractérisé par des vitesses de fluides élevées (Figure 27).

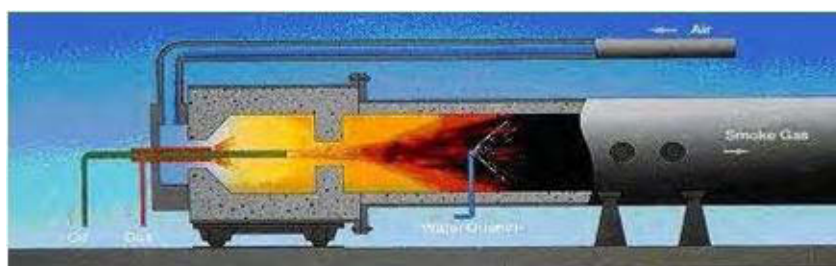


Figure 27 : Schéma du procédé *furnace* [84]

Si ce procédé est le plus répandu, il présente toutefois de nombreux inconvénients. D'une part il est très polluant car responsable de l'émission de plusieurs millions de tonnes de  $\text{CO}_2$ , mais aussi d'autres espèces telles que les  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{CO}$ . D'autre part, il présente un rendement très faible en matière



première, généralement inférieure à 50%. Ceci est principalement dû au fait que l'essentiel du carbone présent dans la matière première sert à la combustion de la fraction restante.

Pour pallier à ces inconvénients, le procédé plasma semble prometteur. Les premiers brevets déposés pour la production de noirs de carbone par plasma à l'échelle du laboratoire datent de 1920 et sont basés sur le principe de l'arc électrique [94, 95]. De façon générale, la plupart des publications et brevets déposés concerne la technologie des plasmas thermiques [96]. Deux principales technologies basées sur les plasmas thermiques ont été développées. Il s'agit de la technologie « Carbon Black & Hydrogen » développée par Kvaerner [97-99] en Norvège, et du procédé triphasé en France, développée par l'Ecole des Mines de Paris, le CNRS et le partenaire industriel Timcal [100]. Le procédé triphasé est aujourd'hui encore en cours de développement au Centre Energétique et Procédés (CEP), de l'Université de Nice Sophia-antipolis, en collaboration avec Timcal. Le réacteur plasma utilisé pour ce projet résulte de l'évolution d'un réacteur triphasé développé par Bonnet [101]. Le réacteur initialement à parois froides et électrodes métalliques, a évolué vers un réacteur partiellement isolé thermiquement à parois et électrodes en graphite. Le pilote est essentiellement composé des parties suivantes (Figure 28):

- Une tête triphasée constituée de trois électrodes en graphite alimentée par une source électrique à courant alternatif de 250kW.
- Une chambre réactionnelle isolée thermiquement d'environ deux mètres de haut et correspondant aux zones réactionnelles 1 et 2 sur la Figure 28.
- Un filtre de queue permettant la séparation entre le carbone et les gaz, et la récupération des produits.

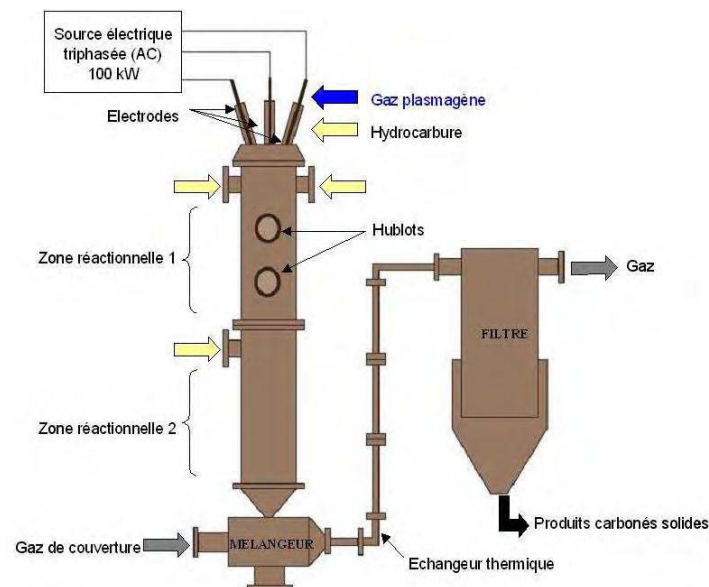


Figure 28 : Schéma du réacteur triphasé pour la synthèse de noir de carbone

Le principe de fonctionnement est le suivant : un gaz plasmagène neutre ou réducteur (azote, argon, hélium...) est introduit dans la partie haute du réacteur. Un arc électrique est initié dans le réacteur par le contact des trois électrodes en graphite qui sont écartées après amorçage de l'arc. Chaque électrode est alimentée par une des phases d'un générateur alternatif triphasé spécialement développé pour cette application à partir d'une technologie à transistors. Les électrodes (anode et cathode), constituent les points d'accrochage des arcs. Le plasma ainsi généré est constitué d'arcs électriques libres qui tournent avec la fréquence du courant.

Après une étape de préchauffage, l'hydrocarbure est introduit au voisinage du plasma (axialement, par le haut du réacteur, ou radialement à différentes positions axiales correspondant aux ouvertures dans le réacteur). La réaction de décomposition thermique est alors initiée ; il y a formation de noirs de carbone et d'hydrogène. Les produits de réaction sont ensuite entraînés dans un mélangeur, où ils sont refroidis par injection d'azote. Le mélange atteint ensuite un système refroidi par circulation d'eau où il est amené à une température inférieure à 60°C. Le dernier élément est un dispositif de filtration, qui sépare les gaz produits et les particules de noirs de carbone.

D'autres technologies de type plasma thermique ont été développées à l'échelle du laboratoire. Il s'agit notamment de la torche plasma utilisé par Fincke et *al.*[102], ou de la technologie plasma hybride couplant une torche DC (courant direct) à une torche radio fréquence RF [103].

## 4.2 Les nanotubes de carbone (1D)

Un nanotube de carbone est constitué exclusivement d'atomes de carbone, sous une forme tubulaire ayant un diamètre nanométrique et une longueur de l'ordre du micromètre. Deux principaux types de nanotubes se distinguent :

- Les nanotubes multicouches ou multiparois (MWCNTs, Multi Walled Carbon NanoTubes)
- Les nanotubes monocouches ou monoparois (SWCNTs, Single Walled Carbon NanoTubes)

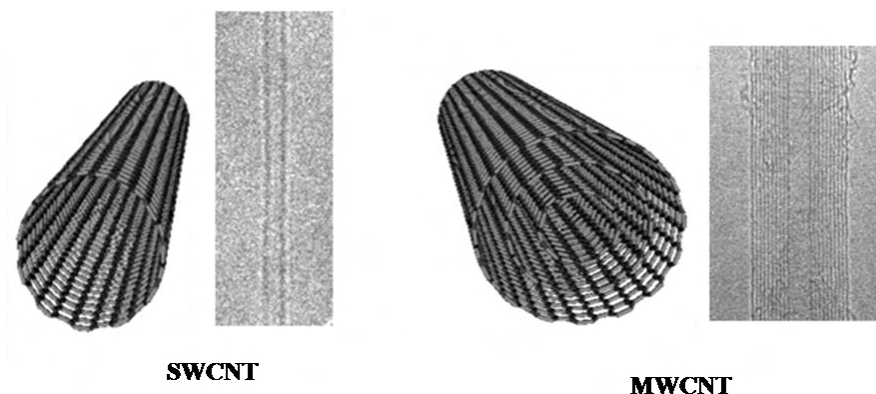
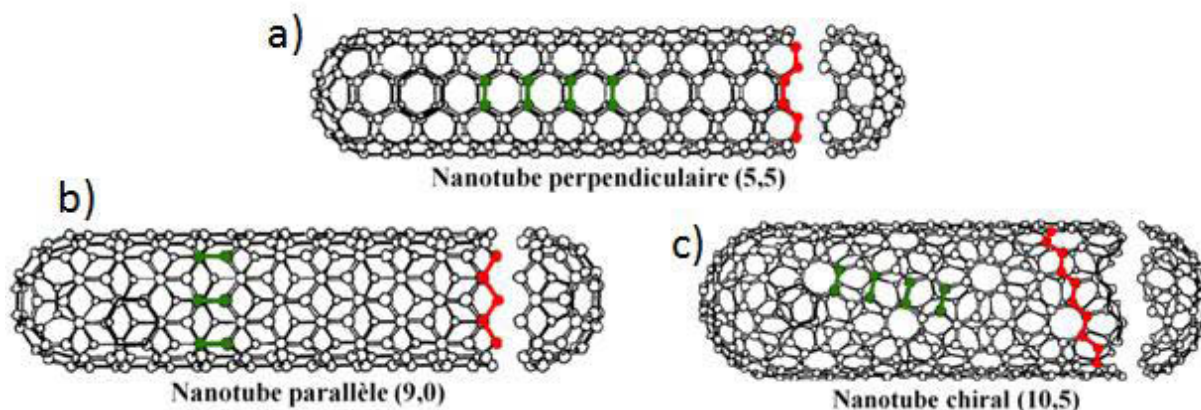


Figure 29 : Schématisations et images de microscopies électroniques à transmission de nanotubes monoparois (SWCNT) et multiparois (MWCNT)

La structure d'un nanotube de carbone est comparable à un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Le repli de celui-ci peut se faire selon différentes orientations, entraînant ainsi des variations de propriétés physico-chimiques. En fonction de l'orientation du plan de graphène, on obtient des nanotubes perpendiculaires (ou armchair) lorsque 1/3 des liaisons sont perpendiculaires à l'axe du tube (Figure 30 (a)), des nanotubes parallèles (ou zigzag) lorsque 1/3 des liaisons sont parallèles à l'axe du tube (Figure 30 (b)) et enfin des nanotubes chiraux lorsque 1/3 des liaisons forment un angle différent de  $90^\circ$  ou de  $0^\circ$  avec l'axe du tube (Figure 30 (c)).



**Figure 30 : Nanotubes de carbone : (a) nanotube perpendiculaire, (b) nanotube parallèle et (c) nanotube chiral**

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991 par un microscopiste japonais de NEC, Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique [104]. En effet, des nanotubes multicouches, c'est-à-dire regroupant plusieurs parois cylindriques concentriques, furent observés par microscopie électronique à transmission. Peu de temps après, une méthode de synthèse de nanotubes multicouches en grande quantité fut mise au point par Ebbesen, un collègue d'Iijima chez NEC [105]. Il s'agissait là aussi d'une synthèse à l'aide d'un réacteur à arc électrique, mais à des pressions en hélium plus élevées (500 torr) que celles employées pour la synthèse de  $C_{60}$ . La suie récoltée contenait un mélange de nanotubes de différents diamètres, longueurs et nombre de couches.

Il faut noter que la première observation de ce type de matériau semble dater des années 1950. Les premières images mettant en évidence la nature tubulaire de filaments furent publiées par deux russes Radushkevich et Lukyanovich en 1952 [106]. Ces deux professeurs russes ont publié des images de tubes de carbone d'environ 50 nm de diamètre (Figure 31). En raison de sa rédaction en langue russe et du contexte politique de la guerre froide, ces travaux sont restés méconnus de la communauté scientifique occidentale pendant de nombreuses années.



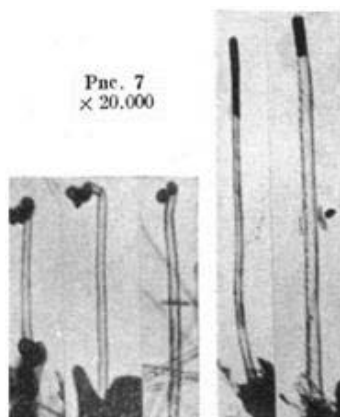


Figure 31 : Images MET de nanotubes de carbone extraites de la publication de Radushkevich et Lukyanovich [106].

A l'observation, ces nanotubes sont de type multiparois avec un nombre de plans de graphène compris entre 15 et 20. Il faut donc attribuer la découverte des nanotubes de carbone multiparois à ces deux scientifiques russes.

Dès leur découverte et leur popularisation par Iijima, les nanotubes de carbone ont suscité un fort intérêt, car des propriétés exceptionnelles dans de nombreux domaines d'application leurs ont été associées : nanotechnologies [107], capteurs chimiques [108], matériaux composite [109], stockage de l'énergie [110], etc.

La découverte des nanotubes monocouches a été reportée pour la première fois dans le périodique « Nature » en 1993 de façon indépendante d'une part par Iijima et Ichihashi [111] chez NEC, et d'autre part par Bethune [112] et ses collaborateurs chez IBM en Californie. Ces nanotubes monocouches étaient eux aussi synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte (500 torr), mais le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Lorsque le carbone gazeux se condensait, les nanoparticules de métal servaient de « germes » à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître.

Les nanofibres de carbone constituent une matrice carbonée très proche des nanotubes de carbone. La classification de Rodriguez et *al* [113], indique que les nanofibres de carbone peuvent être réparties en trois catégories selon leurs morphologies (Figure 32) :

- « Platelet Graphite Nanofibers » (PCNFs), les plans de graphène (plaquettes) s'empilent de façon perpendiculaire selon l'axe de la fibre.
- « Herring-bone Nanofibers » (HBCNFs), les plans de graphène dans ce cas sont inclinés selon un certain angle par rapport à l'axe de la fibre.
- « Tubular Graphite Nanofibers » (TCNFs), plus connu sous le nom de nanotubes de carbone multicouches dont les plans de graphène sont parallèles à l'axe de la fibre.

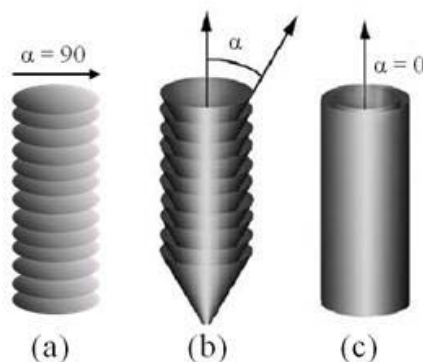


Figure 32 : (a) Platelet Graphite Nanofibers, (b) Herring-bone Nanofibers (HBCNFs), (c) Tubular Graphite Nanofibers (TCNFs) [114]

L'étude théorique sur la croissance des fibres de carbone a été proposée par Backer et *al* [115]. au début des années 70, et la production en grande quantité a été initiée par Endo, quelques années plus tard [116].

Les nanostructures de carbone telles que les fullerènes, les nanotubes mono- et multiparois, ou encore les oignons de carbone peuvent être produits par de nombreuses méthodes. Beaucoup d'entre elles appartiennent à la catégorie des procédés à hautes températures, comme l'arc électrique [110], l'ablation laser [117] et la vaporisation induite par faisceau solaire focalisé [118]. Les méthodes chimiques sont également en plein essor avec notamment la décomposition catalytique de précurseurs carbonés, la production par électrolyse, la pyrolyse de solides à basses températures ou la catalyse in situ [109].

La synthèse par arc électrique a été développée par Bacon dans les années 1960 pour produire des « whiskers » de carbone [119]. Elle fut ensuite principalement utilisée pour la synthèse de fullerènes par Kratschmer [120] et Iijima [104] avant que ce dernier ne mette en évidence les nanotubes de carbone.

Le principe de cette technique consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes de graphite séparées de quelques dixièmes de millimètres, dans une enceinte remplie d'un gaz inerte (Figure 33).

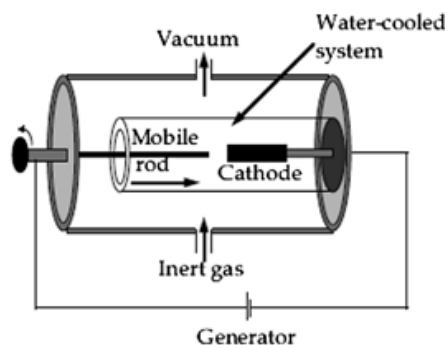
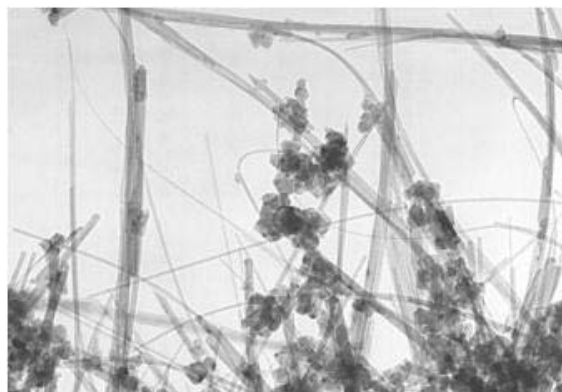


Figure 33 : Représentation schématique du procédé de l'arc électrique

Le passage d'un fort courant électrique (50 à 100 A) est associé à la pulvérisation de l'anode, qui produit un plasma d'ion  $C^+$  en équilibre avec le flux d'électrons. Une partie du carbone est éjectée du plasma sous forme de vapeur et se condense sur les parois froides du réacteur pour former du carbone amorphe et des fullerènes. Il se forme également un dépôt solide sur la cathode, où l'on trouve une grande quantité de nanotubes multiparois, des nanoparticules rappelant les noirs de carbone graphitisés et des plaquettes de graphite de taille micrométrique [121] (Figure 34).



**Figure 34 : Image de microscopie électronique à transmission de nanotubes multiparois et nanoparticules graphitiques produits par la méthode de l'arc électrique [121]**

Cette technique présente toutefois des inconvénients. En effet, l'électrode anodique constitue la source de carbone du procédé et est consommée progressivement au cours de la synthèse. Ainsi, la durée de la réaction est limitée par la durée de vie de l'anode. D'autre part, les produits de la réaction se trouvent sous forme de dépôts, et sont répartis un peu partout au niveau du réacteur, ce qui implique qu'ils ne peuvent être récupérés qu'en fin de synthèse à l'arrêt de l'arc et du système de vide. Enfin, le rendement est relativement faible car la proportion en masse de nanotubes formés est de l'ordre de 30 à 50% [121, 122]. La pureté des produits est également faible, des étapes de purification sont nécessaires comme celles proposées par Morishita et Takarada [123] avec de l'oxygène ou du dioxyde de carbone.

Une autre voie de synthèse a été développée peu de temps après la découverte des nanotubes de carbone. Il s'agit du dépôt chimique en phase vapeur par décomposition catalytique d'hydrocarbures [124]. Le procédé consiste à chauffer un catalyseur à des températures élevées (500-1000°C) dans un four tubulaire en utilisant un gaz hydrocarboné par l'intermédiaire du tube du réacteur, sur une certaine durée. Le mécanisme de base dans le processus est la dissociation des molécules d'hydrocarbures catalysées, par le métal de transition et la saturation d'atomes de carbone dans la nanoparticule métallique. La précipitation du carbone à partir de la particule de métal conduit à la formation de carbone tubulaire solide dans une hybridation  $sp^2$  majoritaire [125]. Le type de nanotube de carbone produit dépend du catalyseur métallique utilisé lors de la synthèse en phase gazeuse [126]. Dans la méthode de type dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapor deposition*), les

nanotubes monoparois sont produits à des températures plus élevées avec un catalyseur métallique bien dispersé et pris en charge, alors que les nanotubes multiparois sont formés à des températures inférieures et même en l'absence d'un catalyseur métallique [127]. Pour éliminer les impuretés formées pendant le processus telles que des composés de graphite, de carbone amorphe, les fullerènes, des nanoparticules de charbon et de métaux, une purification est nécessaire. Elle est réalisée par des traitements d'oxydation en phase gazeuse, en phase liquide, un traitement acide, la microfiltration, le traitement thermique et les méthodes d'ultrasons [128].

Très récemment, des avancées importantes ont été obtenues par procédés mixtes, combinant la CVD et la pyrolyse sur un filament chaud (HF- *Hot Filament*-). Ainsi des nanotubes de carbone alignés horizontalement (parallèle au substrat) ont été déposés en utilisant des catalyseurs supportés [115].

D'autres techniques mixtes sont proposées comme la CVD activée par un plasma :PECVD « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ». Dans ce cas, le terme de synthèse en phase gazeuse ne peut pas être employé car la croissance des nanotubes s'effectue sur un substrat. Les techniques PECVD présentent l'avantage non négligeable de posséder des températures de synthèse très basses par rapport aux autres techniques de synthèse. En effet des températures inférieures à 500°C voire même à la température ambiante peuvent être utilisées [116]. Les principaux inconvénients des méthodes PECVD sont le besoin de basse pression des gaz, de système de vide complexe, et pour la majorité des PECVD d'un système de chauffage. La présence d'un système de chauffage externe permet d'augmenter le contrôle et la flexibilité du procédé [129].

Les procédés plasma sont comme une alternative intéressante pour la synthèse des nanotubes de carbone. Les principaux verrous technologiques à lever concernent le contrôle de la taille et la forme de catalyseur à l'échelle atomique afin de prévoir si possible, la structure et l'orientation des nanotubes de carbone.

### **4.3 Les nanodisques/nanocônes de carbone (2D)**

Les nanodisques et nanocônes de carbone sont issus de la famille des fullerènes et des nanotubes de carbone. Ils sont constitués de plans de graphène empilés [129, 130] sous forme de nanodisque ou de nanocône respectivement, et sont désormais importants pour la science et les aspects d'ingénierie. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés électroniques hors du commun, qui pourraient donner lieu à de nombreuses applications en nanosciences telles que les nanoélectroniques [131], le stockage de l'hydrogène [132] ou les pièges moléculaires [133]. Beaucoup de recherches sont axées sur l'élaboration d'un processus d'auto-assemblage pour fabriquer des nanostructures de carbone avec un angle au sommet pointu pour améliorer leurs propriétés d'émission, comme par exemple les nanocônes de carbone [134]. En outre, une structure de forme conique offre une plus grande stabilité thermique et mécanique qu'une structure étroite cylindrique comme les nanotubes de carbone [135].

Les nanocônes de carbone ont été synthétisés pour la première fois en 1994 par Ge et Sattler [136]. Dans la phase de vapeur chaude de carbone, des cônes ouverts à leurs extrémités dits « open-ended » avec le plus petit angle au sommet ont été observés en simultanément avec des fullerènes en forme de cône. En 1997, des cônes « open-ended » avec les cinq angles au sommet possibles (Figure 35) ont été synthétisés par accident [130] par pyrolyse d'huiles lourdes dans un procédé connu sous le nom de « Kvaerner's carbon black and hydrogen process » [137].

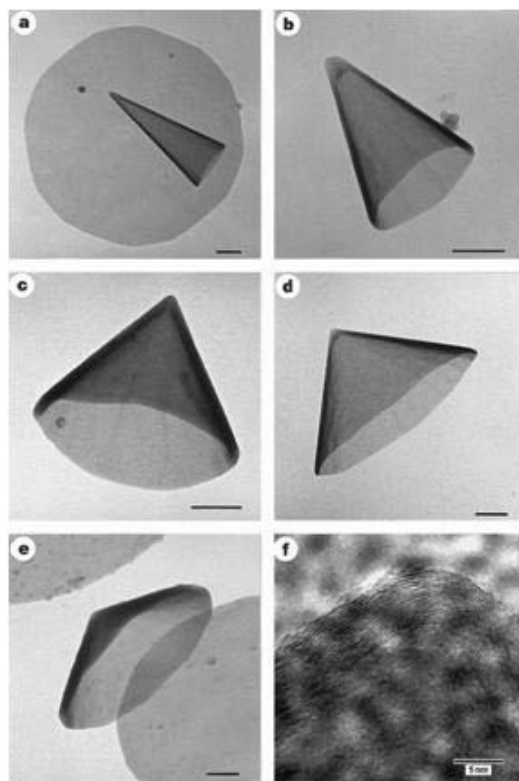


Figure 35 : Images MET haute résolution de cinq formes possibles des nanocônes de carbone synthétisés par Krishnan et al.[130] . La dernière image représente les multicouches de ces nanocônes

La Figure 36 montre une image de microscopie électronique à balayage d'un échantillon brut de ce processus, qui est dominé par des disques plats.

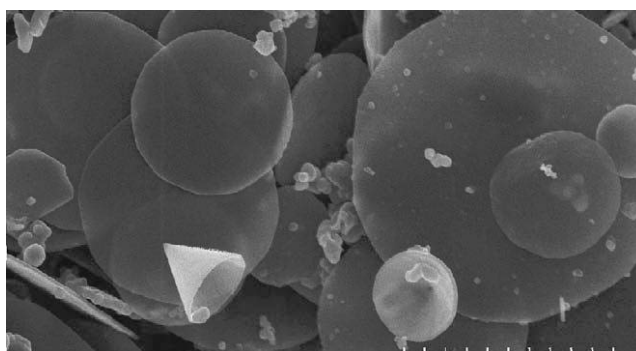


Figure 36 : Image MEB d'un échantillon brut issu du procédé « Kvaerner's carbon black and hydrogen process » [138].

Les nanocônes obtenus ne peuvent présenter que cinq angles de sommet possibles, conformément à la règle d'Euler. Le théorème d'Euler prévoit la formation d'un fullerène à partir de 12 pentagones disposés dans un réseau hexagonal. Si ce nombre est réduit à 6 pentagones, la structure formée est un nanotube fermé à ses deux extrémités. Pour un nombre de pentagones inférieur, la théorie prévoit la formation de nanocônes. Les cinq valeurs d'angle de sommet possibles sont reprises dans le tableau suivant [139].

**Tableau 6 : Caractéristiques des différents types de nanocônes en fonction du nombre de pentagones qui les compose.**

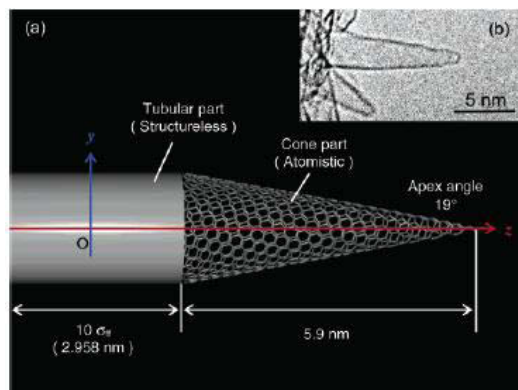
<b>Nombre de pentagones</b>	<b>Angle au sommet (°)</b>	<b>Type de nanocône</b>
0	180,0	Feuillet de graphène
1	112,9	Nanocône de 5 <sup>ème</sup> ordre
2	83,6	Nanocône de 4 <sup>ème</sup> ordre
3	60,0	Nanocône de 3 <sup>ème</sup> ordre
4	38,9	Nanocône de 2 <sup>nd</sup> ordre
5	19,2	Nanocône de 1 <sup>er</sup> ordre
6	0,0	Nanotube fermé

En 2005, des nanocônes de carbone orientés ont été synthétisés sur un support de silicium en utilisant une méthode mixte combinant la CVD et le plasma par micro-ondes (MP-CVD), avec comme gaz sources  $H_2$  et  $CH_4$  [140]. Un film de cobalt de 10 nm est tout d'abord déposé sur la plaquette de silicium par dépôt physique en phase vapeur (PVD) afin d'agir comme catalyseur. Le plasma est utilisé pendant 10 minutes avec un débit de  $H_2$  de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  pour activer le film de cobalt et donner lieu à des nanoparticules bien dispersées avec une distribution de taille comprise entre 40 et 95 nm. Puis, la plaquette présentant les nanoparticules à la surface a été utilisée pour synthétiser les nanostructures de carbone par MP-CVD à environ  $600^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes, et en faisant varier le ratio  $H_2/CH_4$  et la polarisation du substrat. Les caractérisations menées montrent que les nanocônes de carbone formés sont essentiellement constitués de particules de cobalt, de plans de graphène, de graphite désordonné et de silicium et de carbone amorphe.

D'autres méthodes de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) ont permis d'aboutir à des couches de nanocônes uniformes et alignées, soit sur un support de silicium en utilisant un mélange  $C_2H_2/NH_3$  [141] soit par décomposition du mélange  $Ar-H_2-CH_4$  catalysé par Ni [142].

De nouvelles nanostructures de carbone en forme de cône ont également été reportées dans la littérature, telles que les nanocônes graphitiques [130, 143], les nanocornes [144], ou les nanopipettes [145]. En utilisant l'électrode de graphite pur comme une cible d'irradiation laser, les nanocornes de carbone (CNH pour *carbon nanohorn*) dits à simple paroi [144] ont été synthétisés par la méthode de l'ablation laser. Contrairement aux nanotubes de carbone monoparois, les nanocornes de carbone sont

fermés à une extrémité avec un capuchon conique [146] et ont un diamètre typique de 2 à 5 nm [147]. Toutefois les nanocornes de carbone forment généralement des agrégats sphériques avec des diamètres de 50 à 100 nm [148]. D'un point de vue morphologie, les nanocornes de carbone ressemblent à un nanotube ayant une extrémité sous forme de cône, comme l'illustre la Figure 37.



**Figure 37 : Représentation schématisée d'une nanocorne de carbone (a) et une image MET de ce matériau [149].**

Par rapport aux SWCNTs, les CNH présentent des avantages uniques. En règle générale, des particules métalliques sont utilisées en tant que catalyseur pour la production de SWCNT et l'élimination de ces particules métalliques résiduelles peut causer des dommages inévitables aux nanotubes. Les CNHs sont en revanche produits sans catalyseur métallique, ils peuvent donc être synthétisés avec un degré de pureté élevé et un bon rendement [150]. De plus, les CNHs présentent une grande surface spécifique et un large volume de pores [151], pouvant offrir des espaces nanométriques dans lesquels une quantité importante de gaz pourrait être adsorbée, conduisant à des applications comme l'adsorption d'hydrogène [149].

## 5 Mise en forme des lubrifiants solides

Les lubrifiants solides de façon générale peuvent être utilisés seuls, en substitution des graisses (lubrification sèche) ou associés aux lubrifiants conventionnels pour améliorer leurs performances en régime de lubrification limite ou assurer une lubrification temporaire de secours en cas de défaillance accidentelle du système de graissage.

Les lubrifiants solides non liés se présentent sous la forme d'une phase pulvérulente répandue sur la surface des pièces à lubrifier. Bien qu'ils ne soient liés au substrat ni physiquement, ni chimiquement, l'adhérence due à des phénomènes mécaniques ou moléculaires est suffisante pour obtenir un contact qui présente un faible coefficient de frottement. Le graphite, le bisulfure de molybdène et d'autres matériaux comme le PTFE et autres plastiques, talc, sels métalliques peuvent être utilisés sous cette forme [152].

Toutefois, selon l'application et l'environnement associé, une mise en forme des lubrifiants solides est nécessaire. Plusieurs cas seront présentés, notamment dans un premier temps, la dispersion de ces particules solides dans un fluide (huile fluide) ou dans une graisse, dans un second temps l'incorporation de ces charges dans un procédé sol-gel et dans un troisième temps, la mise en forme de revêtements autolubrifiants et enfin de vernis de glissement.

## **5.1 Incorporation dans un fluide**

De nombreuses études dans la littérature, ont montré que des lubrifiants solides comme le graphite, le bisulfure de molybdène [150, 153, 154], le nitrure de bore [21] ou des fullerènes inorganiques [70] de type  $MX_2$  (où  $M=Mo, W$ , etc et  $X= S, Se$ ) dispersés dans des huiles, réduisent l'usure et la force de frottement. Toutefois, d'autres études montrent aussi d'un autre côté l'augmentation du taux d'usure et du coefficient de frottement [155-157]. Les nanoparticules solides apparaissent dans ce cas comme un additif solide novateur pour répondre aux éventuels inconvénients de ces « anciennes » microparticules [158]. De plus, à la suite des progrès effectués sur la lubrification solide conventionnelle, l'accent a été mis sur des particules comme le graphite mais nanostructurées, à savoir, les fullerènes  $C_{60}$  [159, 160], les nanotubes de carbone [161, 162] et les oignons de carbone [163, 164].

Une étude a été menée par Huang et *al.*[165] sur les propriétés tribologiques des nanofeuillets de graphite comme additif dans l'huile de paraffine. Il a ainsi été montré que l'ajout de ces particules solides à une concentration appropriée dans l'huile de paraffine, présentait de meilleures performances tribologiques que l'huile de paraffine seule. Les capacités de charge et d'anti-usure de l'huile lubrifiante ont été améliorées. En outre, le coefficient de frottement a été diminué par l'addition des nanofeuillets de graphite. La concentration optimale de l'additif dans l'huile de paraffine est d'environ  $1,0 \times 10^{-2}$  % en masse.

Chou et Lee [158] ont montré que la dispersion de nanoparticules de diamant dans des huiles était possible grâce à un procédé supersonique approprié. Ainsi en tant qu'additif solide dans des huiles lubrifiantes, les comportements tribologiques sont améliorés pour des tests effectués sur un tribomètre pion-disque avec des disques en acier de carbone ou alliage d'aluminium et un pion en acier carbone-chrome.

Plus récemment, le comportement tribologique de nanotubes de  $MoS_2$  a été étudié comme additif potentiel dans des huiles lubrifiantes [166]. Les tests ont été réalisés dans le régime limite de lubrification, sous une pression de contact de 1GPa et une vitesse de  $0,005 m.s^{-1}$  en utilisant un tribomètre de géométrie bille/disque. Les résultats ont été comparés à une huile de base de référence, et il a été constaté que les nanotubes de  $MoS_2$  diminuent de manière significative le frottement et



l'usure par rapport à l'huile de base. Le frottement est plus de deux fois inférieur, et l'usure est diminuée de cinq à neuf fois.

Les fullerènes inorganiques IF ont déjà fait eux aussi l'objet de nombreuses études. Rapoport [70] montre dans son étude que l'utilisation de nanoparticules IF-WS<sub>2</sub> dans une huile provoque la diminution du coefficient de frottement et de l'usure, en comparaison aux additifs solides tels que 2H-WS<sub>2</sub> ou 2H-MoS<sub>2</sub> qui sont des lubrifiants solides répandus (plaquettes micrométriques). Les IF ont également été testés dans une graisse au lithium et le comportement tribologique de cette dernière est meilleur que celle d'une graisse commerciale disponible avec 2H-MoS<sub>2</sub>.

De manière générale, les dispersions de petites quantités de lubrifiants solides (graphite et MoS<sub>2</sub>) sont destinées à améliorer les propriétés lubrifiantes en régime limite de lubrifiants liquides courants tels que les huiles de transmission, les lubrifiants pour réducteurs lents et chargés, et quelquefois les huiles de moteurs. Les dispersions de lubrifiants à forte teneur dans un fluide, sont utilisées pour la lubrification lors de formage à chaud et à froid de métaux ( forgeage, extrusion, emboutissage profond...) ou pour la lubrification à haute température de galets, chaînes, articulations, fonctionnant dans des fours, étuves, etc [14].

## 5.2 Incorporation par méthode sol-gel

D'autres procédés, moins répandus de manière industrielle, font néanmoins l'objet d'études, et présentent des résultats intéressants. Il s'agit notamment du procédé sol-gel. En effet, Piwonski et Soliwoda [167] ont récemment présenté des travaux dans lesquels ils reportent l'effet de nanoparticules de céramique sur les propriétés tribologiques de couches minces d'alumine préparées par sol-gel. Les composites contenant des nanoparticules de corindon (espèce minérale composée d'oxyde d'aluminium anhydre cristallisé, de formule Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et parfois aussi noté  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou de zircone ont été réalisés avec succès par la méthode sol-gel. L'analyse de surface par microscopie à force atomique (AFM) expose diverses topographies indiquant une répartition homogène de nanoparticules de corindon dans la matrice d'alumine. Dans le cas des nanoparticules de zircone, des structures de type agglomérats sont visibles à la surface du composite, mais leurs distributions reste homogène. Les propriétés tribologiques des matériaux ont été améliorées, du fait de la présence des nanoparticules. Les meilleures performances sont obtenues pour les échantillons dopés à 15% en masse, et recuits à 500°C. Dans ce cas, il n'y a pas d'usure observée, simplement de petites fissures.

Wang et *al.* montrent qu'un revêtement de graphite sol-gel produit de remarquables propriétés tribologiques [168]. La solution colloïdale utilisée est une technologie brevetée de silicium inorganique à base d'eau et les matériaux d'apport (soluté) sont un mélange de poudres de graphite et de zinc, ayant un diamètre de 5  $\mu$ m. Lors de la formulation de la solution colloïdale, 500 mL de solvant et 100 g de soluté ont été mesurés et mélangés. Le soluté, composé des poudres de graphite et

de zinc, contenait 25 g de graphite et 75 g de zinc. Une agitation de 15 minutes est nécessaire pour former un sol homogène, dans lequel la poudre de graphite a été utilisée comme lubrifiant solide et le zinc pour fournir une plate-forme pour la poudre de graphite. En tant que métal mou, la poudre de zinc est également théoriquement un lubrifiant solide. Le revêtement de graphite sol-gel obtenu a une épaisseur d'environ 350  $\mu\text{m}$ . Pour avoir un élément de comparaison, un revêtement sol-gel à partir de  $\text{MoS}_2$  a également été synthétisé, de la même manière que celui à base de graphite, simplement en changeant la poudre de graphite par du  $\text{MoS}_2$ . Les mesures de coefficient de frottement ont été effectuées en conditions sèches à l'aide d'un « ring-on-block » testeur (géométrie bague sur block) et sous huile lubrifiante à l'aide d'un tribomètre bille-disque. Sous ses deux conditions, le coefficient de frottement de la couche de graphite est toujours inférieur à celui du revêtement à base de  $\text{MoS}_2$ .

Des revêtements de silice chargés en  $\text{WS}_2$ , ont également été préparés par un procédé sol-gel sur des substrats en acier inoxydable [169]. Le précurseur a été préparé à partir de silice colloïdale, le 3-glycidioxypropyltriméthoxysilane (GLYMO), d'eau et d'éthanol ajusté à un pH de 4 avec  $\text{HNO}_3$ . Dans cette solution,  $\text{WS}_2$  est dispersé, et dans certains cas immédiatement avant que l'éthylènediamine ne soit ajouté. Les substrats d'acier inoxydable sont revêtus par « dip-coating », puis séchés à l'air et traités thermiquement entre 150 et 300°C sous air et jusqu'à 900°C sous vide. Les caractérisations MEB effectuées sur ces nanocomposites montrent que les nanoparticules de  $\text{WS}_2$  et les éventuels agrégats peuvent être dispersés de façon homogène dans la matrice de silice hybride. Les résultats d'analyses thermiques concluent que les particules de fullerènes inorganiques  $\text{WS}_2$  sont incorporées dans la matrice hybride sans décomposition majeure, même après un traitement thermique à 900°C sous vide. D'un point de vue mécanique, le module d'indentation et la dureté des revêtements nanocomposites mesurés par nanoindentation augmentent avec la température de cuisson, et aucune détérioration due à l'ajout de nanoparticules de bisulfure de tungstène n'est observée.

La méthode sol gel semble être plus adaptée contrairement aux autres méthodes courantes de formations de couches minces telles la CVD ou la PVD, car elle est d'une part simple et peu coûteuse, mais elle est aussi effective à basse température et ne nécessite pas d'appliquer le vide. De plus, cette méthode permet de préparer des matériaux très homogènes et avec un haut degré de pureté, contenant un ou plusieurs constituants, sous forme de mono ou multicouches.

Dans la littérature, les lubrifiants solides connus ou moins connus sont utilisés comme on a déjà pu le développer dans cette partie pour être associés à des huiles, des graisses, pour intervenir comme additifs dans des couches minces et apporter ainsi un aspect de lubrification qui la plupart du temps est intéressant.

### 5.3 Incorporation dans des revêtements autolubrifiants

Des revêtements qualifiés comme autolubrifiants peuvent être élaborés. Il en existe de très nombreux sous forme d'un film de 10 à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposé sur un support métallique, généralement un feuillard d'acier. Ainsi dans la littérature, de nombreuses synthèses sont décrites comme par exemple la fabrication d'un revêtement autolubrifiant à partir d'échantillons d'aluminium anodisés [170]. Le processus d'anodisation est mené dans une solution d'acide phosphorique et de quelques additifs. Les échantillons anodisés sont ensuite infusés dans du PTFE avec un processus d'imprégnation par ultrasons. Les films imprégnés de PTFE sont alors traités thermiquement à 400°C pendant vingt minutes, puis refroidis à l'eau. Le coefficient de frottement des films non chargés a été comparé à celui des films autolubrifiants formés, et une diminution significative fût observée dans le cas des revêtements imprégnés de PTFE. Grâce à une technologie d'imprégnation par ultrasons, un revêtement autolubrifiant a été formé, permettant au lubrifiant intégré de se libérer à la surface du frottement de façon continue, et ainsi de réduire le frottement pendant le glissement.

D'autres revêtements autolubrifiants ont été formés comme le montrent Skarvelis et Papadimitriou avec du  $\text{MoS}_2$  ou du  $\text{MnS}$  [171] ou Zhu qui fabriquent des composites hautes températures avec une matrice de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [172].

Dans certains environnements sévères, tels que le vide poussé, les hautes et basses températures, les radiations, les faibles vitesses de déplacement ne permettant pas de créer un film fluide, ou les petits déplacements, la lubrification classique ne peut être utilisée. Des vernis de glissement sont alors mis en œuvre. Un vernis de glissement consiste en une fine dispersion de lubrifiants solides dans un liant. L'ensemble est en suspension dans un solvant qui, après évaporation, crée un film lubrifiant très mince de l'ordre de quelques micromètres adhérent aux surfaces [173].

Il existe deux grandes catégories de vernis de glissement selon le liant, organique ou inorganique. Les vernis à matrices organiques, polymérisables à température ambiante ou à température modérée (120 à 250°C), utilisent une base de résines acryliques, alkydes, cellulosiques, uréthanes pour celles durcissant à l'air, et de résines phénoliques, époxy, polyimides, polyamides, et siliconées pour un durcissement à chaud. Les lubrifiants solides les plus utilisés dans ce type de vernis sont le graphite, le bisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ), le PTFE, le fluorure de graphite  $\text{CF}_x$ , le nitrure de bore (BN), ou des mélanges synergiques tels que graphite / $\text{MoS}_2$ / PTFE ; graphite / $\text{CF}_x$ , etc. Des additifs inhibiteurs de corrosion comme le phosphite de sodium, le nitrite de sodium, peuvent être ajoutés. Les liants inorganiques sont constitués de sels tels que les silicates de sodium, des phosphates ou des titanates, qui sont principalement utilisés en situation de températures élevées [14].

L'étude des vernis formés à base de PTFE par Xu et ses collègues [174] a démontré leurs remarquables propriétés dans des conditions de fretting. En effet, ces revêtements ont d'excellentes

performances anti-friction et anti-usure, et modifient fortement le comportement tribologique en régime fretting, comparativement aux résultats obtenus sans revêtements.

De nombreux autres exemples sont reportés dans la littérature, comme des vernis préparés avec des polyamideimide et des particules de  $\text{MoS}_2$  [175], ou du PTFE associé à des résines époxy ou polyimide [176], ou encore du graphite incorporé dans des résines époxy [177].

D'un point de vue application, pour leur donner une meilleure efficacité, la mise en place des feuillets (couches de très faibles épaisseurs) implique le plus souvent au préalable une préparation de surface rigoureuse qui comprend une opération de dégraissage, de sablage ou de grenaillage, des traitements de conversion tels que la phosphatation pour les aciers ou l'anodisation pour les alliages d'aluminium. L'application des films se fait au pinceau, au rouleau, par pulvérisation ou par électrodéposition pour les résines époxy.

D'un point de vue propriété de frottement, la résistance au grippage, et la durée de vie des vernis de frottement sont fortement influencés par différents paramètres. En effet, la nature et la composition du vernis (choix des liants, formulation), le mode d'application, la préparation de surface, l'épaisseur, les propriétés de surface et mécaniques du substrat, les conditions de fonctionnement, l'environnement (nature, température...) sont des facteurs déterminants à prendre en compte dans l'interprétation des performances tribologiques des vernis.

Les vernis de glissement sont bien adaptés pour atténuer les phénomènes de fretting-fatigue ou de fretting-usure se produisant lorsque deux solides en contact sous charge sont soumis à des vibrations induisant des microdéplacements entre les surfaces en contact. Le fretting-fatigue s'obtient préférentiellement si l'amplitude des mouvements est faible et se produit dans l'aire de contact. Si l'amplitude du déplacement est plus importante, il apparaît du fretting-usure. Celui-ci est accentué lorsque le débattement est plus important que la dimension du contact. Dans ce type d'environnement, la plasticité naturelle des vernis de glissement abaisse le niveau des contraintes normales et limite l'extraction des particules en piégeant les débris. De plus, leur accrochage leur permet de se maintenir entre les surfaces, en limitant le frottement, d'où un abaissement des contraintes tangentielles [173].

## 6 Stratégie adoptée

Comme discuté au début de ce chapitre, les fluorures de graphite ou carbones fluorés en général ( $\text{CF}_x$ ), constituent de bons lubrifiants solides, voire excellents lorsqu'ils sont nanostructurés. En effet, ils présentent des coefficients de frottement très faibles, une stabilité thermique jusqu'à 400°C en moyenne sous air (voire 600°C pour une courte durée), et peuvent être utilisés dans différents types d'environnement (vide, air humide, atmosphère oxydante) sans risquer d'abaisser de manière significative leurs performances intrinsèques.

De par l'ensemble de ces propriétés, il semble évident que les carbones fluorés ne peuvent répondre à la totalité des problématiques industrielles posées par le projet INNOLUB. Toutefois, le cahier des charges de l'application « pilote » 1 faisant intervenir une rotule de la liaison mat-moteur avant, indique qu'une articulation de ce type est actuellement soumise à des températures de l'ordre de 160°C. De même celui de l'application « pilote » 2 faisant intervenir une rotule d'articulation de vanne de prélèvement d'air chaud, indique des températures d'utilisation comprises entre -30°C et 450°C. Dans ces deux cas, les carbones fluorés semblent être des candidats intéressants et prometteurs.

Le challenge est cependant de taille, et les carbones fluorés utilisés pour ce type d'application devront être étudiés de manière complète. Il s'agit dans un premier temps de synthétiser des carbones fluorés très stables à haute température, convenant ainsi aux gammes d'utilisation des deux applications visées. Afin d'étendre au maximum le domaine de stabilité des carbones fluorés choisis, différentes méthodes de fluoration seront employées, directe par le fluor moléculaire et ses variantes selon son mode d'introduction et l'échelle du processus, et contrôlée en utilisant la décomposition d'un agent fluorant solide, le tétrafluorure de terbium. Pour cela des matériaux possédant une faible courbure devront être privilégiés, afin d'optimiser la formation de liaisons C-F covalentes lors du processus de fluoration. Un taux de graphitisation élevé est aussi requis afin d'augmenter la température de fluoration et ainsi espérer une stabilité thermique étendue. Pour cette raison, au démarrage du projet, les nanofibres de carbone semblaient être le précurseur le plus adapté à la fluoration car, d'un point de vue tribologique, il a été montré que le coefficient de frottement des nanofibres de carbone fluorées est de 0,08 pour un taux de fluoration supérieur à 0,15 [62]. Dans un second temps, de manière à étudier l'influence du facteur de forme du matériau utilisé sur la stabilité thermique et les propriétés tribologiques, d'autres matrices carbonées seront également employées : les noirs de carbone et le mélange nanodisques/nanocônes, tous deux graphitisés par traitement thermique. Différentes méthodes de fluoration seront donc utilisées, puis la stabilité thermique, les caractérisations physico-chimiques et les propriétés tribologiques des nanocarbones fluorés préparés seront étudiées.

L'utilisation comme nanolubrifiants des nanocarbones fluorés synthétisés nécessite leur mise en forme. Les nanocarbones fluorés optimisés seront intégrés à un liant organique, pour former un vernis de glissement apte à être utilisé dans l'application visée selon son cahier des charges. Ce choix s'est fait en concertation avec la société ORAPI, qui a pour vocation de mettre en œuvre à l'échelle industrielle des vernis chargés en nanoparticules lubrifiantes. Cet aspect a renforcé notre choix initial de porter l'effort sur des poudres nanostructurées pour faciliter leur dispersion. De nombreuses caractérisations physico-chimiques seront effectuées, de façon à étudier le comportement tant thermique que tribologique des composites. Il s'agit de déterminer si les propriétés des charges lubrifiantes synthétisées sont transmises aux vernis formés.

Les problématiques industrielles du projet concernent la lubrification haute température ; ainsi si les revêtements innovants mis en place doivent être stables à température élevée, ils doivent également présenter des coefficients de frottement faibles et stables, correspondants aux cahiers des charges. Pour cela, des tests de frottement en température des vernis synthétisés devront également être effectués. Le dernier chapitre se focalisera sur cet aspect.



## Bibliographie

- [1] Claire H, Philippe L. Composés d'intercalation du graphite : des binaires aux ternaires. *Comptes Rendus Chimie*. 2003;6(4):457-65.
- [2] GFEC. Phases et matériaux carbonés. 2010.
- [3] Yakobson BI, Smalley RE. Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond. *American Scientist*. 1997;85:324.
- [4] Bragg W. Introduction to crystal analysis. George Bell and Sons limited 1928, p. 64.
- [5] Lancaster JK. A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear. *Tribology International*. 1990;23(6):371-89.
- [6] Robert F, Paulmier D, Zaïdi H, Schouller E. Combined influence of an inert gas environment and a mechanical action on a graphite surface. *Wear*. 1995;181–183, Part 2(0):687-90.
- [7] Rousseau B, Estrade-Szwarckopf H, Bonnamy S, Gouider M, Berthier Y, Jacquemard P. Optical and scanning electron microscopies cross-fertilization : Application to worn carbon/carbon composite surface studies. *Carbon*. 2005;43(6):1331-4.
- [8] Ishihara M, Kokai F, Nakayama A, Koshio A, Shimazu T, Tanaka A, et al. Tribological properties of graphitic nanoparticles produced by laser vaporization of graphite in nitrogen. *Carbon*. 2007;45(4):880-4.
- [9] Miyoshi K, Street Jr KW. Novel carbons in tribology. *Tribology International*. 2004;37(11–12):865-8.
- [10] Kasem H, Bonnamy S, Berthier Y, Dufrénoy P, Jacquemard P. Tribological, physicochemical and thermal study of the abrupt friction transition during carbon/carbon composite friction. *Wear*. 2009;267(5–8):846-52.
- [11] Kasem H, Bonnamy S, Berthier Y, Jacquemard P. Fiber–matrix unbonding and plastic deformation in C/C composites under tribological loading. *Wear*. 2010;269(1–2):104-11.
- [12] Rietsch JC, Dentzer J, Dufour A, Schnell F, Vidal L, Jacquemard P, et al. Characterizations of C/C composites and wear debris after heavy braking demands. *Carbon*. 2009;47(1):85-93.
- [13] Hess M, Lebraud E, Levasseur A. Graphite multilayer thin films: A new anode material for Li-ion microbatteries synthesis and characterization. *Journal of Power Sources*. 1997;68(2):204-7.
- [14] Ayel J. Lubrifiants. *Techniques de l'Ingénieur*. 1997.
- [15] Pauleau Y. Propriétés tribologiques de revêtements et couches minces anti frottement à haute température. *Revue Générale Thermique*. 1997;36:192-208.
- [16] Lipp A, Schwetz KA, Hunold K. Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 1989;5(1):3-9.
- [17] Uğurlu T, Turkoğlu M. Hexagonal boron nitride as a tablet lubricant and a comparison with conventional lubricants. *International Journal of Pharmaceutics*. 2008;353(1–2):45-51.
- [18] Will G, Nover G, von der Gönna J. New Experimental Results on the Phase Diagram of Boron Nitride. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000;154(1):280-5.



- [19] Deacon RF, Goodman JF. Lubrication by lamellar solids. *Proceedings of the Royal Society London Series A*. 1958;243:464-82.
- [20] Rowe GW. Some observations on the frictional behaviour of boron nitride and of graphite. *Wear*. 1960;3(4):274-85.
- [21] Kimura Y, Wakabayashi T, Okada K, Wada T, Nishikawa H. Boron nitride as a lubricant additive. *Wear*. 1999;232(2):199-206.
- [22] Watanabe N. Two types of graphite fluorides, (CF)<sub>n</sub> and (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>, and discharge characteristics and mechanisms of electrodes of (CF)<sub>n</sub> and (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> in lithium batteries. *Solid State Ionics*. 1980;1(1-2):87-110.
- [23] Kita Y, Watanabe N, Fujii Y. Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride. *Journal of the American Chemical Society*. 1979;101(14):3832-41.
- [24] Sato Y, Itoh K, Hagiwara R, Fukunaga T, Ito Y. On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC. *Carbon*. 2004;42(15):3243-9.
- [25] Hamwi A, Daoud M, Cousseins JC. Graphite fluorides prepared at room temperature 1. Synthesis and characterization. *Synthetic Metals*. 1988;26(1):89-98.
- [26] Rudorff W, Rudorff G. Zur Konstitution des Kohlenstoff-Monofluorides. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1947;253:281.
- [27] Charlier JC, Gonze X, Michenaud JP. First-principles study of graphite monofluoride (CF)<sub>n</sub>. *Physical Review B*. 1993;47(24):16162-68.
- [28] Ebert LB, Brauman JI, Huggins RA. Carbon monofluoride. Evidence for a structure containing an infinite array of cyclohexane boats. *Journal of the American Chemical Society*. 1974;96:7841-2.
- [29] Touhara H, Kadono K, Fujii Y, Watanabe N. On the structure of graphite fluoride. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1987;544:7-20.
- [30] Watanabe N. Characteristics and applications of graphite fluoride. *Physica B and C*. 1981;105:17-21.
- [31] Nakajima T. Synthesis, structure, and physicochemical properties of fluorine-graphite intercalation compounds: Marcel Dekker; 1995.
- [32] Touhara H, Okino F. Property control of carbon materials by fluorination. *Carbon*. 2000;38(2):241-67.
- [33] Yazami R. Electrochemical properties of graphite fluorides, metal fluorides, and oxide fluoride GICs. New York: Marcel Dekker; 1995.
- [34] Zajac A, Pelikan P, Minar J, Noga J, Straka M, Banacy P, et al. The structure and properties of graphite monofluoride using the three-dimensional cyclic cluster approach. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000;150:286-93.
- [35] Yudanov NF, Chernyavsky LI, Lisoivan VL, Yakovlev II. Structure of intercalated compounds of graphite fluoride C<sub>2</sub>F<sub>x</sub>. *Journal of Structural Chemistry*. 1988;29:412-8.
- [36] Panich AM. Physical Properties of the Low-Dimensional and Compounds. *Colloids and Surfaces*. 1993;72:19-27.
- [37] Nakajima T. Fluorine carbon and fluoride carbon materials. New York: Marcel Dekker 1995, p. 11-20.

- [38] Nakajima T, Kawaguchi M, Watanabe N. Ternary Intercalation Compound of Graphite with Aluminum Fluoride and Fluorine. *Chemistry Letters*. 1981;1045-8.
- [39] Nakajima T, Kawaguchi M, Watanabe N. Graphite Intercalation Compound of Magnesium Fluoride and Fluorine. *Carbon*. 1982;20(4):287-91.
- [40] Takenaka H, Kawaguchi M, Lemer M, Bartlett N. Synthesis and characterizations of graphite fluorides by electrochemical fluorination in aqueous and anhydrous hydrogen fluoride. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1987;1431-2.
- [41] Hamwi A. Fluorine reactivity with graphite and fullerenes. Fluoride derivatives and some practical electrochemical applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1996;57(6-8):677-88.
- [42] Hamwi A, Yazami R, inventors; Secondary solid electrolyte lithium battery patent WO90/07798. 1990.
- [43] Mickelson ET, Huffman CB, Rinzler AG, Smalley RE, Hauge RH, Margrave JL. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1998;296(1-2):188-94.
- [44] Hamwi A, Alvergnat H, Bonnamy S, Béguin F. Fluorination of carbon nanotubes. *Carbon*. 1997;35(6):723-8.
- [45] Hattori Y, Kanoh H, Okino F, Touhara H, Kasuya D, Yudasaka M, et al. Direct Thermal Fluorination of Single Wall Carbon Nanohorns. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(28):9614-8.
- [46] Chamssedine F, Dubois M, Guérin K, Giraudet J, Masin F, Ivanov DA, et al. Reactivity of Carbon Nanofibers with Fluorine Gas. *Chemistry of Materials*. 2006;19(2):161-72.
- [47] Zhang W, Dubois M, Guérin K, Bonnet P, Petit E, Delpuech N, et al. Effect of graphitization on fluorination of carbon nanocones and nanodiscs. *Carbon*. 2009;47(12):2763-75.
- [48] Zhang W, Bonnet P, Dubois M, Ewels CP, Guérin K, Petit E, et al. Comparative Study of SWCNT Fluorination by Atomic and Molecular Fluorine. *Chemistry of Materials*. 2012;24(10):1744-51.
- [49] Fusaro RL, Sliney HE. Graphite fluoride (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>- A new solid lubricant. *ASLE Transactions*. 1970;13(1):56-65.
- [50] Nakajima T, Watanabe N, Kameda I, Endo M. Preparation and electrical conductivity of fluorine-graphite fiber intercalation compound. *Carbon*. 1986;24(3):343-51.
- [51] Gupta V, Mathur RB, Bahl OP, Tressaud A, Flandrois S. Thermal stability of fluorine-intercalated carbon fibres. *Synthetic Metals*. 1995;73(1):69-75.
- [52] Disa E, Dubois M, Guérin K, Kharbache H, Masin F, Hamwi A. The effect of nanostructure on the thermal properties of fluorinated carbon nanofibres. *Carbon*. 2011;49(14):4801-11.
- [53] Mallouk T, Bartlett N. Reversible intercalation of graphite by fluorine: a new bifluoride, C<sub>12</sub>HF<sub>2</sub>, and graphite fluorides, CF ( $5 > x > 2$ ). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1983(3):103-5.
- [54] Watanabe N, Shibuya A. Reaction of fluorine and carbons, and properties of their compounds. *Journal of the Chemical Society of Japan*. 1968;71(7):963-7.
- [55] Takashima M, Watanabe N. Formation and structure of crystalline graphite fluoride. *The Chemical Society of Japan*. 1975;3:432-6.

- [56] Watanabe N, Koyama S, Imoto H. Thermal decomposition of graphite fluoride. I. Decomposition products of graphite defluoride, (CF) in a vacuum. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1980;53:2731-4.
- [57] Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Fawal Z, Masin F, Hamwi A. NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere. *Carbon*. 2004;42(10):1931-40.
- [58] Guérin K, Pinheiro JP, Dubois M, Fawal Z, Masin F, Yazami R, et al. Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Graphite Containing sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> Carbon. *Chemistry of Materials*. 2004;16(9):1786-92.
- [59] Delbé K, Thomas P, Himmel D, Mansot J, Dubois M, Guérin K, et al. Tribological Properties of Room Temperature Fluorinated Graphite Heat-Treated Under Fluorine Atmosphere. *Tribology Letters*. 2010;37(1):31-41.
- [60] Thomas P, Delbé K, Himmel D, Mansot JL, Cadoré F, Guérin K, et al. Tribological properties of low-temperature graphite fluorides. Influence of the structure on the lubricating performances. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006;67(5-6):1095-9.
- [61] Thomas P, Himmel D, Mansot J, Dubois M, Guérin K, Zhang W, et al. Tribological Properties of Fluorinated Carbon Nanofibres. *Tribology Letters*. 2009;34(1):49-59.
- [62] Hamwi A, Dubois M, Guérin K, Yazami R, inventors; Utilisation de carbone sous fluorés en tant que lubrifiant solide. FRANCE patent PCT/FR2009/000613. 2009.
- [63] Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Delabarre C, Hamwi A, Masin F. Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of (C<sub>2.5</sub>F)<sub>n</sub> Fluorine-GIC. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111(51):14143-51.
- [64] Zhang W, Dubois M, Guerin K, Bonnet P, Kharbache H, Masin F, et al. Effect of curvature on C-F bonding in fluorinated carbons: from fullerene and derivatives to graphite. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010;12(6):1388-98.
- [65] Tenne R, Homyonfer M, Feldman Y. Nanoparticles of Layered Compounds with Hollow Cage Structures (Inorganic Fullerene-Like Structures)<sup>†</sup>. *Chemistry of Materials*. 1998;10(11):3225-38.
- [66] Azulay D, Kopnov F, Tenne R, Balberg I, Millo O. Observation of Current Reversal in the Scanning Tunneling Spectra of Fullerene-like WS<sub>2</sub> Nanoparticles. *Nano Letters*. 2006;6(4):760-4.
- [67] Feldman Y, Frey GL, Homyonfer M, Lyakhovitskaya V, Margulis L, Cohen H, et al. Bulk Synthesis of Inorganic Fullerene-like MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) from the Respective Trioxides and the Reaction Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. 1996;118(23):5362-7.
- [68] Redlich M, Katz A, Rapoport L, Wagner HD, Feldman Y, Tenne R. Improved orthodontic stainless steel wires coated with inorganic fullerene-like nanoparticles of WS<sub>2</sub> impregnated in electroless nickel-phosphorous film. *Dental Materials*. 2008;24(12):1640-6.
- [69] Cizaire L, Vacher B, Le Mogne T, Martin JM, Rapoport L, Margolin A, et al. Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*. 2002;160(2-3):282-7.
- [70] Rapoport L, Leshchinsky V, Volovik Y, Lvovsky M, Nepomnyashchy O, Feldman Y, et al. Modification of contact surfaces by fullerene-like solid lubricant nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*. 2003;163-164(0):405-12.
- [71] Kaneko Y, Abe M, Ogino K. Adsorption characteristics of organic compounds dissolved in water on surface-improved activated carbon fibres. *Colloids and Surfaces*. 1989;37(0):211-22.

- [72] Menendez JA, Phillips J, Xia B, Radovic LR. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir*. 1996;12(18):4404-10.
- [73] Lagow RJ. Fluorine Compounds, Organic, Direct Fluorination. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: John Wiley & Sons, Inc. 2000.
- [74] Kharitonov AP. Direct fluorination of polymers - from fundamental research to industrial applications. *Progress in Organic Coatings*. 2008;61:192-204.
- [75] Boltalina OV. Fluorination of fullerenes and their derivatives. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2000;101(2):273-8.
- [76] Taylor R. Why fluorinate fullerenes? *Journal of Fluorine Chemistry*. 2004;125(3):359-68.
- [77] Gibson JK, Haire RG. Thermal decomposition of curium tetrafluoride and terbium tetrafluoride. *Journal of Solid State Chemistry*. 1988;73(2):524-30.
- [78] El-Ghozzi M, Avignant D. Crystal chemistry and magnetic structures of Tb(IV) fluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2001;107(2):229-33.
- [79] Chilingarov NS, Rau JV, Sidorov LN, Bencze L, Popovic A, Sukhoverkhov VF. Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF<sub>4</sub>. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2000;104(2):291-5.
- [80] Kharitonov AP, Simbirtseva GV, Bouznik VM, Chepezubov MG, Dubois M, Guérin K, et al. Modification of ultra-high-molecular weight polyethylene by various fluorinating routes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2011;49(16):3559-73.
- [81] Batisse N, Guérin K, Dubois M, Hamwi A, Spinelle L, Tomasella E. Fluorination of silicon carbide thin films using pure F<sub>2</sub> gas or XeF<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*. 2010;518(23):6746-51.
- [82] Van Lier G, Ewels CP, Zuliani F, De Vita A, Charlier J-C. Theoretical Analysis of Fluorine Addition to Single-Walled Carbon Nanotubes: Functionalization Routes and Addition Patterns. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(13):6153-8.
- [83] Osuna SI, Torrent-Sucarrat M, Solà M, Geerlings P, Ewels CP, Lier GV. Reaction Mechanisms for Graphene and Carbon Nanotube Fluorination. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(8):3340-5.
- [84] Donnet, Bansal, Wang. *Carbon Black Science and Technology*. Second Edition ed. New York: Marcel Dekker; 1993.
- [85] Guo X-F, Kim G-J. Ultrafine carbon black produced by pyrolysis of polyethylene using a novel DC-thermal plasma process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008;69(5-6):1224-7.
- [86] Hulicova-Jurcakova D, Seredych M, Jin Y, Lu GQ, Bandosz TJ. Specific anion and cation capacitance in porous carbon blacks. *Carbon*. 2010;48(6):1767-78.
- [87] Cuerda-Correa EM, Domínguez-Vargas JR, Olivares-Marín FJ, Beltrán dHJ. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):1046-53.
- [88] Nadimpalli NKV, Buddhiraju VS, Runkana V. Modeling and simulation of carbon black synthesis in an aerosol flame reactor. *Advanced Powder Technology*. 2011;22(1):141-9.
- [89] Wang L, Wang X, Zou B, Ma X, Qu Y, Rong C, et al. Preparation of carbon black from rice husk by hydrolysis, carbonization and pyrolysis. *Bioresource Technology*. 2011;102(17):8220-4.
- [90] Oberlin A. Carbonization and graphitization. *Carbon*. 1984;22(6):521-41.

- [91] GFEC. Les carbones. Masson ed. Paris: P.Pacault 1965.
- [92] Probst N, Fabry F, Grivei E, Gruenberger T. Une nouvelle génération des noirs de carbone. *L'actualité chimique*. 2006;29:295-6.
- [93] Pontier Johnson M, Donnet JB, Wang TK, Wang CC, Locke RW, Brinson BE, et al. A dynamic continuum of nanostructured carbons in the combustion furnace. *Carbon*. 2002;40(2):189-94.
- [94] Rose James R, inventor Process of and apparatus for producing carbon and gaseous fuel patent 1,352,085,. 1920.
- [95] Jakowsky JJ, inventor Process and apparatus for manufacture of carbon black unsaturated gases and hydrogen patent 1,597,277. August 1926.
- [96] Gonzales-Aguilar J, Moreno M, Fulcheri L. Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007;40:2361-74.
- [97] Kvaerner, inventor A method for decomposition of hydrocarbons patent 92/00196. 1992.
- [98] Kvaerner, inventor System for the production of carbon black patent 93/00057. 1993.
- [99] Kvaerner, inventor Production of carbon black patent 93/00058. 1993.
- [100] Armines, inventor Procédé et dispositif de fabrication de noir de carbone patent 8000981. 1980.
- [101] Bonnet C. Contribution à l'étude théorique de l'évaporation d'une particule sphérique d'un matériau réfractaire dans un plasma thermique. Application à l'étude du traitement thermique de réfractaires dans un lit fluidisé par un écoulement de plasma. Université de Perpignan, 1973.
- [102] Fincke JR, Anderson RP, Hyde TA, Detering BA. Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen and Carbon Black. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002;41(6):1425-35.
- [103] Kim KS, Seo JH, Nam JS, Ju WT, Hong SH. Production of hydrogen and carbon black by methane decomposition using DC – RF hybrid thermal plasmas. *IEE Transactions on plasma science*. 2005;33(2):813-23.
- [104] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56-8.
- [105] Ebbesen TW, Ajayan PM. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*. 1992;358:220-2.
- [106] Radushkevich LV, Lukyanovich O. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termicedkom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chimie*. 1952;26:88-95.
- [107] Collins P, Zettle A, Bando H, Thess A, Smalley R. Nanotube nanodevice. *Science*. 1997;278:100-3.
- [108] Ong J, Franklin N, Zhou C, Chapline M, Peng S, Cho K, et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*. 2000;287:622-5.
- [109] Paradise M, Goswami T. Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials and Design*. 2007;28(5):1477-89.
- [110] Journet C, Maser W, Bernier P, Loiseau A, Lamy M, Chapelle S, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric arc discharge. *Nature*. 1997;388:756-8.
- [111] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature*. 1993;363:603-5.

- [112] Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall. *Nature*. 1993;363:605-7.
- [113] Rodriguez NM, Chambers A, Baker RTK. Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*. 1995;11(10):3862-6.
- [114] Belluci S, Malesevic A. Physics of carbon nanostructures physical properties of ceramic and carbon nanoscale structures. Berlin Heidelberg: Springer; 2011.
- [115] Baker RTK, Barber MA, Harris PS, Feates FS, Waite RJ. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*. 1972;26(1):51-62.
- [116] Endo M. Grow carbon fibers in the vapor phase. *Chemicals Technology*. 1988;18(9):568-76.
- [117] Dorval D, Foutel-Richard A, Cau M, Loiseau A, Attal-Trétout B, Cochon JL, et al. In situ optical analysis of the gas phase during the formation of carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004;4(4):450-62.
- [118] Laplaze D, Alvarez L, Guillard T, Badie JM, Flamant G. Carbon nanotubes: dynamics of synthesis processes. *Carbon*. 2002;40(10):1621-34.
- [119] Bacon R. Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers. *Journal of Applied Physics*. 1960;31(2):283-90.
- [120] Krätschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*. 1990;347:354-8.
- [121] Poulin P, Salvetat JP. Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone. *Techniques de l'Ingénieur*. 2012.
- [122] Tarasov BP, Muradyan VE, Shul'ga YM, Krinichnaya EP, Kuyunko NS, Efimov ON, et al. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi2 catalysts. *Carbon*. 2003;41(7):1357-64.
- [123] Morishita K, Takarada T. Scanning electron microscope observation of the purification behaviour of carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*. 1999;34(6):1169-74.
- [124] Endo M, Kroto HW. Formation of carbon nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry*. 1992;96(17):6941-4.
- [125] Hongjie D. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*. 2002;500(1-3):218-41.
- [126] Johnson R. CVD process tames carbon nanotube growth. *Electronic Engineering Times* 2002.
- [127] Qingwen L, Jin Y, Zhogfan L. Dependence of the formation of carbon nanotubes on the chemical structures of hydrocarbons. 8th International Conference on Electronic Materials. IUMRS-ICEM, Xi'an, China 2002.
- [128] Izaskun B, Ingio F, Ainara G, Belsue M, Roberto M. Synthesis purification and characterization of carbon nanotubes. Poster. 2004;13:7.
- [129] Lin C-T, Lee C-Y, Chiu H-T, Chin T-S. Graphene Structure in Carbon Nanocones and Nanodiscs. *Langmuir*. 2007;23(26):12806-10.
- [130] Krishnan A, Dujardin E, Treacy NMJ, Hugdah J, Lynam S, Ebbesen TW. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature*. 1997;388:451-4.
- [131] Timp G. *Nanotechnology*. Springer ed; 1999.

- [132] Frankland SJV, Brenner DW. Hydrogen Raman shifts in carbon nanotubes from molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*. 2001;334(1–3):18-23.
- [133] Trzaskowski B, Jalbout AF, Adamowicz L. Functionalization of carbon nanocones by free radicals: A theoretical study. *Chemical Physics Letters*. 2007;444(4–6):314-8.
- [134] Chii-Ruey L, Tzyy-Jiann W, Kwang-Chang C, Chih-Hong C. Nano-tip diamond-like carbon fabrication utilizing plasma sheath potential drop technique. *Materials Chemistry and Physics*. 2001;72(2):126-9.
- [135] Merkulov VI, Melechko AV, Guillorn MA, Lowndes DH, Simpson ML. Sharpening of carbon nanocone tips during plasma-enhanced chemical vapor growth. *Chemical Physics Letters*. 2001;350(5–6):381-5.
- [136] Ge M, Sattler K. Observation of fullerene cones. *Chemical Physics Letters*. 1994;220(3–5):192-6.
- [137] Kvaerner, inventor for production of micro domain particles by use of a plasma process patent PCT/NO98/00093.
- [138] Heiberg-Andersen H, Skjeltorp AT, Sattler K. Carbon nanocones: A variety of non-crystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(47–51):5247-9.
- [139] Balaban AT, ed. *Nanostuctures: Novel Architecture*: Mircea V. Diudea 2005.
- [140] Wang WH, Lin YT, Kuo CT. Nanofabrication and properties of the highly oriented carbon nanocones. *Diamond and Related Materials*. 2005;14(3–7):907-12.
- [141] Tan CK, Loh KP, Thong JTL, Sow CH, Zhang H. Plasma synthesis of well-aligned carbon nanocones. *Diamond and Related Materials*. 2005;14(3–7):902-6.
- [142] Tsakadze ZL, Levchenko I, Ostrikov K, Xu S. Plasma-assisted self-organized growth of uniform carbon nanocone arrays. *Carbon*. 2007;45(10):2022-30.
- [143] Gogotsi Y, Dimovski S, Libera JA. Conical crystals of graphite. *Carbon*. 2002;40(12):2263-7.
- [144] Iijima S, Yudasaka M, Yamada R, Bandow S, Suenaga K, Kokai F, et al. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical Physics Letters*. 1999;309(3–4):165-70.
- [145] Mani RC, Li X, Sunkara MK, Rajan K. Carbon Nanopipettes. *Nano Letters*. 2003;3(5):671-3.
- [146] Utsumi S, Urita K, Kanoh H, Yudasaka M, Suenaga K, Iijima S, et al. Preparing a Magnetically Responsive Single-Wall Carbon Nanohorn Colloid by Anchoring Magnetite Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(14):7165-70.
- [147] Krungleviciute V, Migone AD, Pepka M. Characterization of single-walled carbon nanohorns using neon adsorption isotherms. *Carbon*. 2009;47(3):769-74.
- [148] Yuge R, Ichihashi T, Shimakawa Y, Kubo Y, Yudasaka M, Iijima S. Preferential deposition of Pt nanoparticles inside singlewalled carbon nanohorns. *Advanced Materials*. 2004;16(16):1420-3.
- [149] Tanaka H, Kanoh H, Yudasaka M, Iijima S, Kaneko K. Quantum Effects on Hydrogen Isotope Adsorption on Single-Wall Carbon Nanohorns. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(20):7511-6.
- [150] Bartz WJ. Solid lubricant additives—effect of concentration and other additives on anti-wear performance. *Wear*. 1971;17(5–6):421-32.

- [151] Li N, Wang Z, Zhao K, Shi Z, Gu Z, Xu S. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. *Carbon*. 2010;48(5):1580-5.
- [152] Pauleau Y. Les revêtements anti frottement. Innovation 128, Tech Tendances ed; 1996.
- [153] Yousif AE, Nacy SM. The lubrication of conical journal bearings with bi-phase (liquid-solid) lubricants. *Wear*. 1994;172(1):23-8.
- [154] Hisakado T, Tsukizoe T, Yoshikawa H. Lubrication mechanism of solid lubricants in oils. *ASME Transactions Journal of Lubrication Technology*. 1983;105:245-52.
- [155] Wan GTY, Spikes HA. The behavior of suspended solid particles in rolling and sliding elastohydrodynamic contacts. *Tribology Transactions*. 1988;31:12-21.
- [156] Cusano C, Sliney HE. Dynamics of solid dispersions in oil during the lubrication of point contacts. Part I: graphite. *ASLE Transactions*. 1982;25(2):183-9.
- [157] Cusano C, Sliney HE. Dynamics of solid dispersions in oil during the lubrication of point contacts. Part II: molybdenum disulfide. *ASLE Transactions*. 1982;25(2):109-97.
- [158] Chou C-C, Lee S-H. Tribological behavior of nanodiamond-dispersed lubricants on carbon steels and aluminum alloy. *Wear*. 2010;269(11-12):757-62.
- [159] Bhushan B, Gupta BK, Van Cleef GW, Capp CE, Coe JV. Fullerene (C60) films for solid lubrication. *Tribology Transactions*. 1993;36:573-80.
- [160] Gupta BK, Bhushan B. Fullerene particles as an additive to liquid lubricants and greases for low friction and wear. *Lubrication Engineering* 1994;50:524-8.
- [161] Buldum A, Lu JP. Atomic scale sliding and rolling of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*. 1999;83:5050-3.
- [162] Ni B, Sinnott SB. Tribological properties of carbon nanotube bundles predicted from atomistic simulations. *Surface Science*. 2001;487:87-96.
- [163] T.Cabioc'h E, Thune JP, Rivière S, Camelio JC, Girard P, Guerin M, et al. Structure and properties of carbon onion layers deposited onto various substrates. *Journal of Applied Physics*. 2002;91:1560-7.
- [164] Matsumoto N, Joly-Pottuz L, Kinoshita H, Ohmae N. Application of onionlike carbon to micro and nanotribology. *Diamond Relat Mater*. 2007;16:1227-30.
- [165] Huang HD, Tu JP, Gan LP, Li CZ. An investigation on tribological properties of graphite nanosheets as oil additive. *Wear*. 2006;261(2):140-4.
- [166] Kalin M, Kogovšek J, Remškar M. Mechanisms and improvements in the friction and wear behavior using MoS<sub>2</sub> nanotubes as potential oil additives. *Wear*. 2012;In press, Corrected proof.
- [167] Piwoński I, Soliwoda K. The effect of ceramic nanoparticles on tribological properties of alumina sol-gel thin coatings. *Ceramics International*. 2010;36(1):47-54.
- [168] Wang H-D, Xu B-S, Liu J-J, Zhuang D-M. The tribological properties of solid lubrication graphite coatings prepared by a sol-gel method. *Carbon*. 2005;43(9):2017-20.
- [169] Hubert T, Hattermann H, Griepentrog M. Sol-gel-derived nanocomposite coatings filled with inorganic fullerene-like WS<sub>2</sub>. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2009;51:295-300.
- [170] Wang H, Wang H. Fabrication of self-lubricating coating on aluminum and its frictional behaviour. *Applied Surface Science*. 2007;253(9):4386-9.



- [171] Skarvelis P, Papadimitriou GD. Microstructural and tribological evaluation of potential self-lubricating coatings with MoS<sub>2</sub>/MnS additions produced by the plasma transferred arc technique. *Tribology International*. 2009;42(11–12):1765-70.
- [172] Zhu S, Bi Q, Yang J, Liu W, Xue Q. Ni<sub>3</sub>Al matrix high temperature self-lubricating composites. *Tribology International*. 2011;44(4):445-53.
- [173] Gras R. Tribologie, principes et solutions industrielles. DUNOD ed. Paris; 2008.
- [174] Xu J, Zhu MH, Zhou ZR. Fretting wear behavior of PTFE-based bonded solid lubrication coatings. *Thin Solid Films*. 2004;457(2):320-5.
- [175] Endo T, Iijima T, Kaneko Y, Miyakawa Y, Nishimura M. Tribological characteristics of bonded MoS<sub>2</sub> films evaluated in rolling-sliding contact in a vacuum. *Wear*. 1995;190(2):219-25.
- [176] Carton JF, Vannes AB, Zambelli G, Vincent L. An investigation of the fretting behaviour of low friction coatings on steel. *Tribology International*. 1996;29(6):445-55.
- [177] Pan G, Guo Q, Ding J, Zhang W, Wang X. Tribological behaviors of graphite/epoxy two-phase composite coatings. *Tribology International*. 2010;43(8):1318-25.

## Chapitre II : Synthèses et caractérisations de nanocarbones fluorés



## Sommaire : Chapitre II

1	Les nanofibres de carbone fluorées (1D).....	89
1.1	Présentation des nanofibres de carbone (NFCs).....	89
1.2	Synthèses de nanofibres fluorées .....	91
1.2.1	Fluoruration directe $F_2$ .....	91
1.2.2	Fluoruration contrôlée par agent fluorant $TbF_4$ .....	92
1.3	Propriétés structurales des nanofibres de carbone fluorées.....	93
1.4	Etude de la stabilité thermique sous air des nanofibres de carbone fluorées .....	97
1.4.1	Analyses thermogravimétriques .....	97
1.4.2	Caractérisations physico-chimiques .....	100
1.4.3	Discussion .....	104
1.4.4	Optimisation du procédé de fluoruration par méthode directe avec $F_2$ .....	105
1.5	Tests tribologiques sous air à température ambiante.....	107
1.5.1	Propriétés tribologiques des NFCs fluorées par $F_2$ .....	108
1.5.2	Propriétés tribologiques des NFCs fluorées par $TbF_4$ .....	109
1.5.3	Propriétés tribologiques des NFC-Flash.....	110
1.5.4	Caractérisations physico-chimiques des tribofilms .....	110
1.6	Tests tribologiques sous air à haute température (160°C).....	117
2	Effets de la dimensionnalité .....	120
2.1	Présentation des nanodisques /nanocônes de carbone (2D) .....	120
2.2	Présentation des noirs de carbone graphitisés (0D).....	122
2.3	Synthèses : fluorations directe et contrôlée .....	124
2.4	Propriétés structurales des NDCs et NCGs fluorés .....	125
2.4.1	Les nanodisques/nanocônes de carbone fluorés .....	125
2.4.2	Les noirs de carbone graphitisés fluorés .....	128
2.5	Etude de la stabilité thermique sous air.....	130
2.5.1	Analyses thermogravimétriques .....	130
2.5.2	Caractérisations physico-chimiques des NDCs fluorés.....	134
2.5.3	Caractérisations physico-chimiques des NCGs fluorés.....	138
2.5.4	Discussion .....	141
2.6	Tests tribologiques des NDCs et NCGs fluorés par $F_2$ et $TbF_4$ sous air, à température ambiante... 143	
2.7	Tests tribologiques des NDCs et NCGs fluorés par $F_2$ et $TbF_4$ sous air, à haute température (160°C) .....	145
2.8	Comparaison générale et discussion.....	147
3	Bilan .....	154



## 1 Les nanofibres de carbone fluorées (1D)

Comme indiqué à la fin du premier chapitre, l'objectif premier du laboratoire dans le cadre du projet INNOLUB est de synthétiser des nanocarbones fluorés stables à haute température, pouvant convenir aux différentes applications industrielles visées. Dans un premier temps, les nanofibres de carbone du fait de leur faible courbure généreront lors de la fluoration des liaisons C-F covalentes susceptibles de présenter une stabilité thermique étendue. Dans ce matériau de dimensions nanométriques, la répartition des zones fluorées et non fluorées pourra affecter cette stabilité ; en d'autres termes, les conséquences de cette nanostructuration initiale puis induite par fluoration seront évaluées non seulement sur la stabilité thermique, mais aussi d'un point de vue tribologique.

### 1.1 Présentation des nanofibres de carbone (NFCs)

Les nanofibres de carbone notées NFCs peuvent être assimilées à des nanotubes multiparois (MWCNTs : Multi Walled Carbon Nano Tubes) de grand diamètre. Elles sont produites par la société américaine MER Corporation, localisée à Tucson en Arizona par une méthode catalytique à basse température de type dépôt chimique en phase vapeur. Les nanofibres présentent un diamètre moyen de  $150 (\pm 30)$  nm, leur longueur moyenne étant estimée à  $7 (\pm 2)$   $\mu\text{m}$ . La pureté du produit est supérieure à 90%. Toutefois, une purification assimilable à un recuit, a été réalisée par traitement thermique sous atmosphère d'argon à  $1800^\circ\text{C}$ , de manière à supprimer des résidus issus du procédé de synthèse et à accroître l'ordre cristallin. Aucun autre traitement n'a été appliqué par la suite sur ces MWCNTs. La Figure 38 présente des images de microscopie électronique à balayage (a) et à transmission (b) des nanofibres de carbone. En analysant cette dernière, le diamètre moyen des nanofibres est estimé à 150 nm.

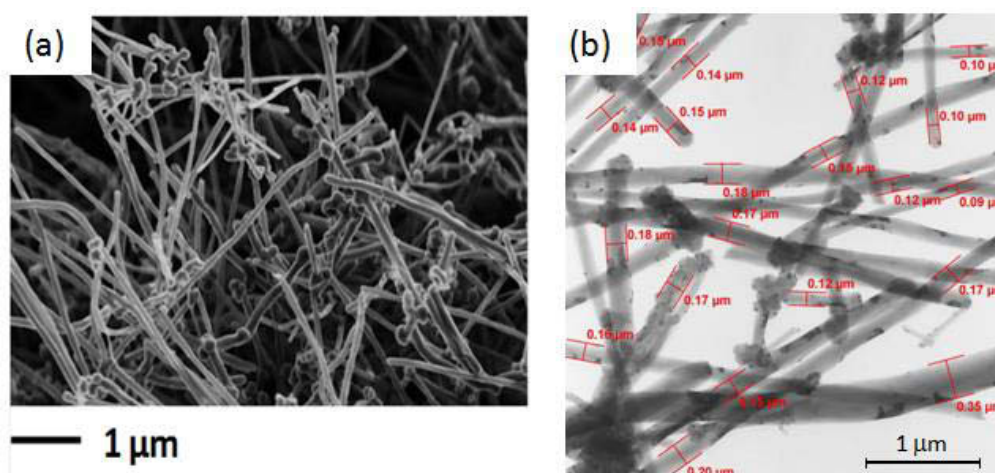
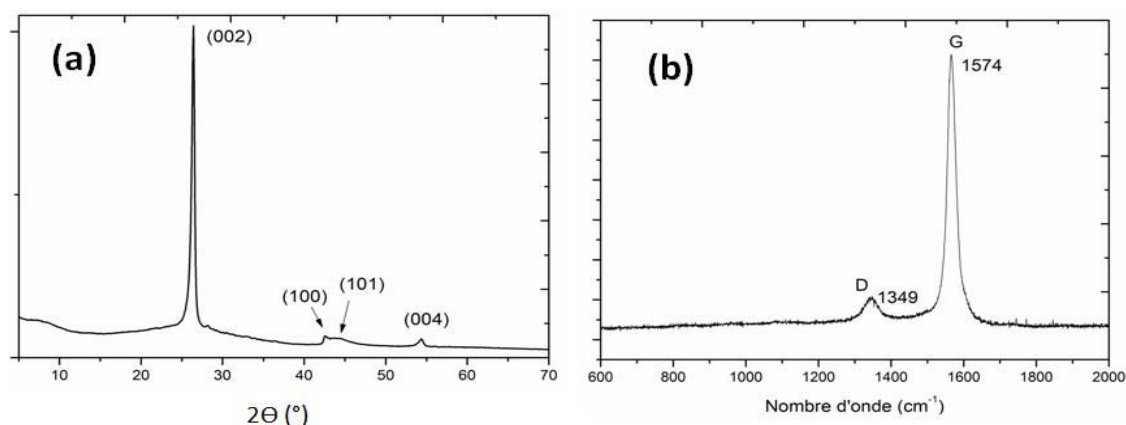


Figure 38 : Image MEB (a) et MET (b) des nanofibres de carbone NFCs

De manière à mieux appréhender ces NFCs, différentes caractérisations physico-chimiques ont été effectuées, dont notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman mais aussi la microscopie électronique à transmission (MET) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Le diffractogramme de rayons X et le spectre Raman des NFCs sont représentés en Figure 39.



**Figure 39 : Diffractogramme X (a) et spectre Raman (b) des NFCs MER**

Ces deux méthodes de caractérisation mettent en évidence la bonne organisation cristallographique du matériau. En effet sur la Figure 39(a), le pic le plus intense se trouve à la position de 26,4° en  $2\theta$ , et est attribué à la réflexion (002) du graphite. Cette position correspond à une distance interfeuillets de 0,34 nm en accord avec l'observation faite en microscopie électronique à transmission (Figure 40). La largeur à mi-hauteur du pic (002) en DRX caractérise la longueur de cohérence selon l'axe  $c$ , estimée à 11,8 nm selon la formule de Scherrer, ainsi que le nombre moyen de couches de carbone, estimé à environ 35. La spectroscopie Raman permet de confirmer cet ordre cristallin (Figure 39(b)). En effet, cette technique permet notamment d'accéder à l'état de désordre du carbone caractérisé par la présence d'une bande dite D qui est activée par la présence de défauts dans le plan graphitique. Dans le cas des NFCs, la bande D est limitée alors qu'une seconde bande, dite G, liée à la graphitisation du matériau, est observée avec une forte intensité. Le rapport  $I_D/I_G$  des surfaces intégrées des bandes D et G fournit une estimation de l'ordre cristallin, la longueur de cohérence dans le plan ( $L_a$ ) est extraite de la formule de Tuinstra et Koenig [1]. Un rapport  $I_D/I_G$  de 0,19 indique une longueur de cohérence de 23 nm.

La bonne organisation cristallographique est visualisée en MET par la présence sur les clichés de parois parfaitement parallèles sur une longue distance et séparées de 0,34 nm. La microscopie électronique à transmission n'a jamais permis de mettre en évidence la zone centrale, ni de trancher sur le mode de structuration des tubes à savoir s'ils sont emboîtés selon un mode de poupées russes ou enroulés selon le modèle du parchemin.

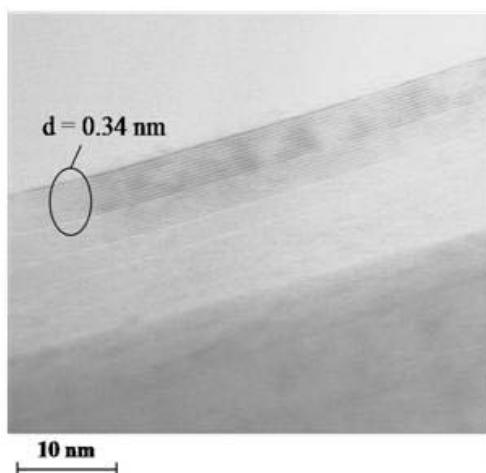


Figure 40 : Image MET des NFCs MER. La distance interfeuillets mesurée est de 0,34 nm.

Du point de vue de leur stabilité thermique, l'analyse thermogravimétrique menée sous air indique une stabilité jusqu'à 550°C, température à laquelle leur oxydation commence. Cette stabilité est une conséquence de l'ordre cristallin élevé atteint par le recuit à 1800°C.

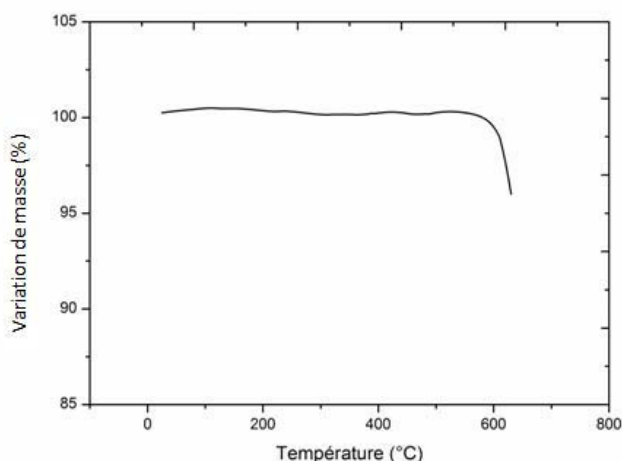


Figure 41 : ATG sous air des NFCs MER. Vitesse de chauffe : 2°C/min

## 1.2 Synthèses de nanofibres fluorées

### 1.2.1 Fluoration directe $F_2$

Les nanofibres de carbone fluorées par méthode directe (notées  $F-T_F$ ) ont été synthétisées à partir d'une masse initiale de 200 mg de NFCs MER. L'échantillon de carbone est placé dans une nacelle en nickel, puis cette dernière est introduite au centre du réacteur en nickel passivé. Avant fluoration, les précurseurs ont été dégazés sous flux de diazote à 150°C pendant deux heures pour éliminer les traces d'humidité, susceptibles de former de l'acide fluorhydrique lors de l'ajout de fluor moléculaire. Les molécules d' $HF$  jouant un rôle de catalyseur de la fluoration, leur présence pourrait conduire à des inhomogénéités de réactivité. Les différentes fluorations ont été effectuées en faisant circuler un flux de fluor moléculaire gazeux  $F_2$  selon un débit de 25-30 mL/min dans une gamme de températures



comprise entre 380 et 480°C pendant une durée fixe de 16 heures [2]. La composition chimique des produits fluorés obtenus est déterminée d'une part par prise de masse et d'autre part par RMN quantitative du  $^{13}\text{C}$ . Le Tableau 7 résume les différentes températures de fluoration utilisées ainsi que les taux de fluoration F/C obtenus.

**Tableau 7 : Récapitulatif des taux de fluoration F/C obtenus par « prise de masse » et par RMN quantitative des NFCs fluorées par fluoration directe.**

Echantillons	$T_F(^{\circ}\text{C})$	F/C	
		Prise de masse	RMN quantitative
F-380	380	0,04	0,06
F-405	405	0,16	0,15
F-428	428	0,59	0,59
F-450	450	0,74	0,74
F-465	465	0,78	0,86
F-472	472	0,73	0,90

### 1.2.2 Fluoration contrôlée par agent fluorant $\text{TbF}_4$

La fluoration directe consiste en une réaction gaz/solide conventionnelle ; notre mode opératoire en dynamique implique un excès de fluor continuellement renouvelé. Afin de délivrer une quantité définie de fluor, un second mode a été employé en mettant à profit la décomposition thermique d'un agent fluorant (AF) solide, le tétrafluorure de terbium  $\text{TbF}_4$ , libérant principalement du fluor atomique. Les températures de fluoration et de décomposition de l'AF doivent être dissociées dans un four à deux zones.

Dans nos conditions de synthèse, la décomposition s'avère continue et s'étale sur une douzaine d'heures selon des relevés de pression au sein de l'enceinte réactive. La température de décomposition de l'AF, optimisée préalablement, a été fixée à 450°C quelle que soit la température de fluoration  $T_F$ .

Les nanocarbones fluorés obtenus par méthode contrôlée sont notés T- $T_F$ . Dans ce type de synthèse, une masse initiale de 60 mg est utilisée pour chaque expérience. La faible quantité de matière carbonée par rapport à la fluoration directe s'explique par des contraintes de dimension et d'homogénéité de la température dans le four, car une partie de la nacelle est occupée par l'agent fluorant solide, le tétrafluorure de terbium  $\text{TbF}_4$ . La quantité de  $\text{TbF}_4$  est calculée selon la masse de NFCs utilisée. Le rapport molaire entre le nombre de mole de NFCs et celui de fluor atomique généré par la décomposition de  $\text{TbF}_4$  est fixé selon :

$$n(\text{C})/n(\text{F}) = 1/1,5$$

L'excès de la quantité d'agent fluorant a été préalablement optimisé et s'avère nécessaire pour accroître l'efficacité de la réaction. En effet, il est inévitable qu'une certaine quantité de fluor naissant, contribue à la passivation du réacteur.

Les fluorations durent 12 heures et les températures de réaction  $T_F$  ont été choisies de telle sorte que les taux de fluoration obtenus soient sensiblement égaux à ceux obtenus lors de la fluoration directe. Ceci permet une meilleure comparaison des deux méthodes. Le Tableau 8 présente les différents matériaux synthétisés, leur taux de fluoration et la température réactionnelle.

**Tableau 8 : Récapitulatif des taux de fluoration F/C obtenus par « prise de masse » et par RMN quantitative des NFCs fluorées par  $TbF_4$ .**

Echantillons	$T_F$ (°C)	F/C	
		Prise de masse	RMN quantitative
T-420	420	0,12	0,12
T-450	450	0,56	0,56
T-480	480	0,65	0,70
T-500	500	0,87	0,91
T-550	550	0,91	0,95

Il est intéressant de noter que les taux de fluoration obtenus par les deux méthodes d'évaluation restent concordants, contrairement à la fluoration directe par  $F_2$ . Ceci indique que la décomposition sous atmosphère fluorée (libérant des gaz perfluorés), toujours en compétition avec la fluoration (fixant le fluor sur la matrice carbonée), est limitée par la fluoration contrôlée. L'hyperfluoruration (la décomposition) induit une sous-estimation du taux de fluoration.

Pour comparer ces deux mécanismes de fluoration, des caractérisations des produits obtenus par ces deux méthodes sont effectuées (RMN, DRX et MEB). Nous nous intéresserons notamment à la nature de la liaison C-F et à l'évolution du taux de fluoration F/C en fonction de la température de synthèse  $T_F$ .

### 1.3 Propriétés structurales des nanofibres de carbone fluorées

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique particulièrement adaptée à l'étude des carbones fluorés. En effet, elle renseigne sur la force des interactions entre les atomes de fluor et de carbone, ce qui permet d'identifier la nature de la liaison C-F et donc indirectement de connaître l'état d'hybridation des atomes de carbone. Il s'agit par l'utilisation de cette technique de déterminer si la nature de la liaison C-F diffère selon le mode de fluoration. La Figure 42 présente les spectres RMN du  $^{13}C$  des échantillons de NFCs fluorées par  $F_2$  et par  $TbF_4$ . Les spectres sont enregistrés en condition de rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning) pour moyenniser voire annuler l'anisotropie de déplacement chimique dominant en  $^{13}C$ . La vitesse de rotation était de 10kHz.

Dans le cas des échantillons fluorés par  $F_2$ , la modification progressive de la structure carbonée initiale est clairement visible. En effet, la diminution régulière du pic centré à 120 ppm/TMS, et attribué aux atomes de carbone hybridés  $sp^2$  sans interaction avec le fluor, permet cette affirmation.

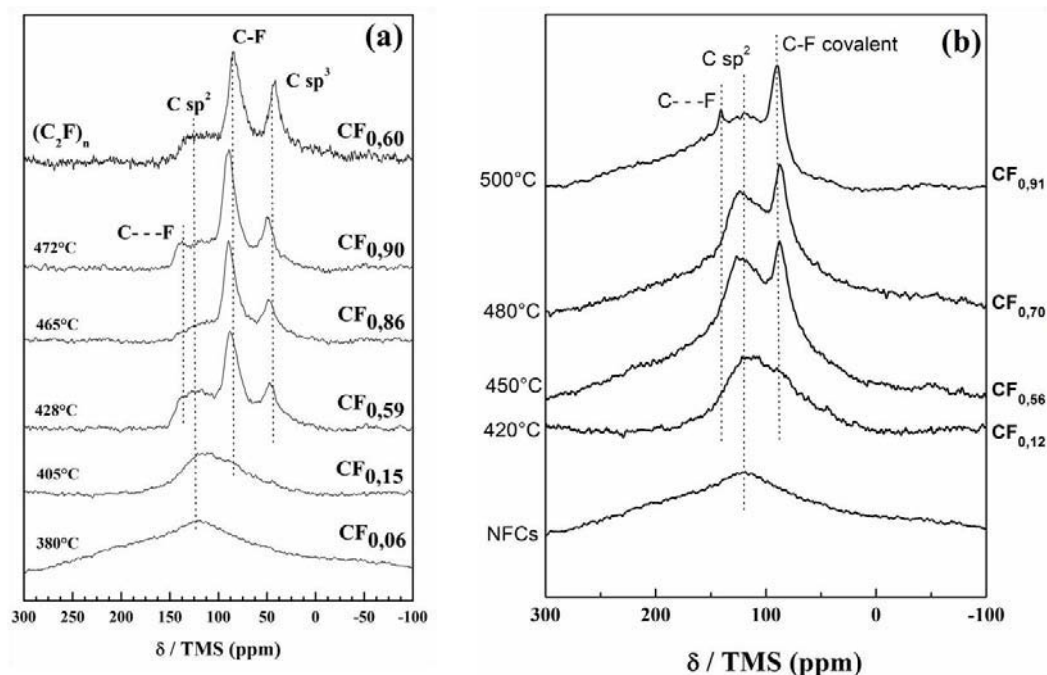


Figure 42 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  MAS (10kHz) des NFCs fluorées par méthode directe (a) et par agent fluorant (b) ; le spectre d'un graphite fluoré de type structural  $(\text{C}_2\text{F})_n$  est ajouté au spectre (a) pour comparaison

L'échantillon F-380 diffère des autres échantillons par la présence de la seule résonance à 120 ppm, concordante avec son faible taux de fluoration. Pour un taux de fluoration un peu plus élevé ( $\text{F/C} = 0,15$  avec  $T_F = 405^\circ\text{C}$ ) ce pic devient asymétrique et lorsque  $\text{F/C}$  atteint 0,31, deux résonances supplémentaires bien définies sont observées à 42 et 85 ppm. Ces deux pics sont caractéristiques de la présence d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$ . Le pic à 85 ppm est attribué à des atomes de carbone liés de façon covalente avec les atomes de fluor [3-5], et le second à 42 ppm indique la présence d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$  non fluorés, c'est-à-dire exclusivement associés à d'autres atomes de carbone. Cette attribution, proposée par Wilkie et *al.*[6] pour  $(\text{C}_x\text{F})_n$  ( $x > 1$ ), est caractéristique de la présence de phase  $(\text{C}_2\text{F})_n$  dans le fluorocarbène. Cette phase intermédiaire à la formation de la phase  $(\text{CF})_n$  est clairement mise en évidence par RMN du  $^{13}\text{C}$ . Elle se forme sur une large gamme de températures. Toutefois, sa proportion diminue aux températures de fluoration élevées puisque son intensité relative diminue par rapport au pic relatif aux liaisons C-F covalentes (84-88 ppm). La résonance vers 140 ppm est liée aux carbones non-fluorés en faible interaction avec les liaisons C-F voisines (hyperconjugaison) ; elle est notée C...F sur la Figure 42.

Dans le cas des échantillons fluorés par  $\text{TbF}_4$ , la partie carbonée peut également être sondée par RMN du  $^{13}\text{C}$  (Figure 42(b)). Le large pic unique des NFCs et de l'échantillon T-420 est caractéristique des carbones hybridés  $sp^2$  dans les parties graphitiques des NFCs. Lorsque la température de fluoration augmente, le spectre devient asymétrique du fait de l'apparition d'un pic localisé à 88 ppm, et attribué à la forte interaction entre les atomes de carbone et de fluor, impliqués dans une liaison C-F covalente. La phase  $(\text{C}_2\text{F})_n$  ne se forme pas lors de la fluoration contrôlée comme l'indique l'absence du pic à 42

ppm, quelle que soit la température de fluoration. Il est aussi intéressant de noter que des domaines graphitiques sont maintenus jusqu'à 500°C. Une autre contribution, observée vers 140 ppm, s'explique par une hyperconjugaison des carbones hybridés  $sp^2$  et non fluorés avec une liaison C-F covalente voisine. De manière réciproque, la covalence de la liaison C-F est affaiblie par comparaison avec la zone totalement fluorée, le déplacement chimique est alors de 84 ppm.

Une analyse par RMN du  $^{19}\text{F}$  a également été effectuée pour confirmer la nature covalente des liaisons C-F et analyser les défauts structuraux des différents échantillons fluorés, selon la méthode de fluoration utilisée. Cette technique permet notamment d'apprécier la quantité de groupements  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  présents au sein du matériau, à condition d'obtenir une résolution suffisante. En RMN du  $^{19}\text{F}$ , l'interaction dominante dans les carbones fluorés est le couplage dipolaire homonucléaire  $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$  ; il peut être réduit par la procédure MAS. Les spectres en RMN du  $^{19}\text{F}$  ont ainsi été enregistrés avec une vitesse de rotation de 14 kHz. La Figure 43 compare les spectres des produits issus des fluorations directe par  $\text{F}_2$  et contrôlée par  $\text{TbF}_4$ .

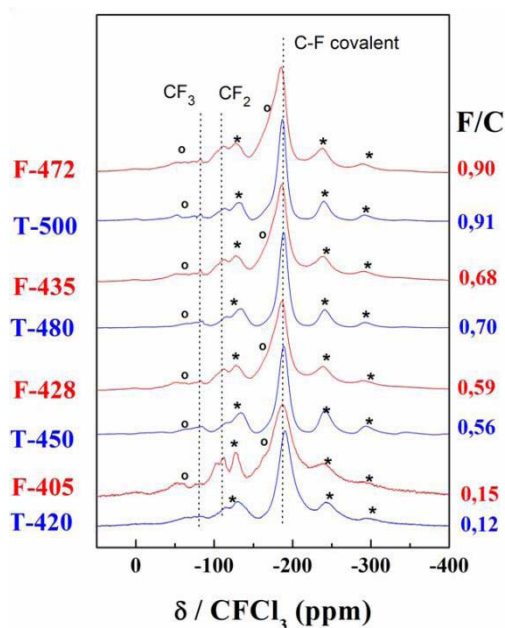


Figure 43 : Spectres MAS RMN  $^{19}\text{F}$  à 282,2MHz avec une vitesse de rotation de 14kHz des NFCs fluorées par  $\text{F}_2$  (rouge) et  $\text{TbF}_4$  (bleu) (\*) et (°) marquent les bandes de rotation des pics à -190 et -120 ppm, respectivement.

Quel que soit l'échantillon et donc le mode de fluoration utilisé, il est important de souligner la présence du pic présentant un déplacement chimique ( $\delta = -190$  ppm /  $\text{CFCl}_3$ ) caractéristique d'une liaison C-F covalente. Cette valeur est proche de celle de la liaison covalente observée dans un graphite fluoré [3-5]. Dans ce type de liaison, les atomes de carbone sont hybridés  $sp^3$ .

La présence de groupements  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  est toujours corrélée à un désordre structural ; ces groupements sont essentiellement localisés aux extrémités des tubes, sur les défauts structuraux et aux bords des plans carbonés. Le pic caractéristique du groupement  $\text{CF}_2$  est situé à  $\delta = -120$  ppm dans le

cas des graphites fluorés ; la quantité de  $\text{CF}_2$  est toujours supérieure, à taux de fluoration équivalent, dans le produit issu de la fluoration directe. La quantité de  $\text{CF}_3$  est généralement corrélée avec celle de  $\text{CF}_2$ . Leur présence est aussi détectée, en proportion plus importante dans le cas des NFCs fluorées par la méthode directe, avec une bande isotrope à  $\delta = -80$  ppm. Localisés sur les bords de plans fluorocarbonés, les groupements  $\text{CF}_3$  peuvent être dotés d'un mouvement de rotation autour de la liaison C-C, expliquant la finesse du pic par comparaison avec le pic des liaisons C-F.

L'analyse RMN des échantillons de NFCs fluorées révèle que quel que soit le mode de fluoration utilisé, la nature de la liaison C-F est purement covalente. De plus, les échantillons fluorés par  $\text{F}_2$  possèdent davantage de défauts structuraux que ceux fluorés par  $\text{TbF}_4$ .

En accord avec la diffraction X [7], la RMN démontre que les mécanismes de fluoration diffèrent selon que l'espèce réactive est le fluor atomique ou moléculaire. La phase la plus dense en fluor, c'est-à-dire de type  $(\text{CF})_n$  est formée quelle que soit la température de fluoration lorsque  $\text{TbF}_4$  est utilisé. Au contraire, le flux de  $\text{F}_2$  génère la phase intermédiaire  $(\text{C}_2\text{F})_n$  dans une large gamme de températures et le type  $(\text{CF})_n$  presque pur n'est obtenu qu'à plus haute température, à savoir  $480^\circ\text{C}$ . Cette température s'avère être la limite dans nos conditions, au-delà, une exfoliation importante se produit. La fluoration contrôlée génère moins de défauts structuraux de type  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$ , comme démontré ici, mais également moins de liaisons pendantes [7]. Ces différences suggèrent des stabilités thermiques non-équivalentes selon le mode de fluoration.

Après avoir étudié la nature de la liaison C-F, nous nous intéressons à l'évolution du taux de fluoration F/C en fonction de la température de synthèse appelée également température de fluoration et notée  $T_F$ .

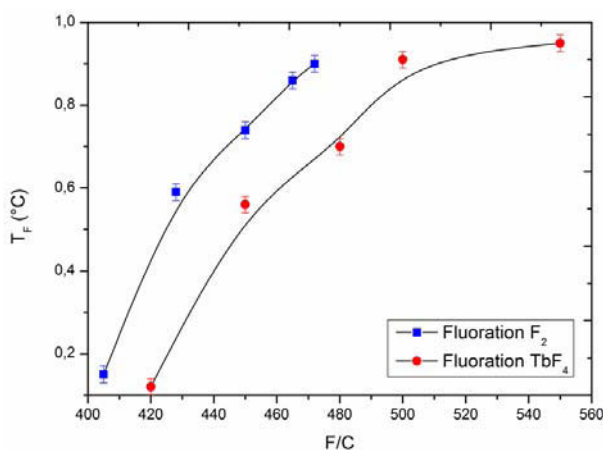


Figure 44 : Evolution du taux de fluoration  $x$  dans  $\text{CF}_x$  en fonction de la température de synthèse pour une fluoration directe par  $\text{F}_2$  et contrôlée par  $\text{TbF}_4$ .

L'analyse de la Figure 44 met en évidence les différences en termes de synthèse sur ces deux méthodes de fluoration. Pour une température de fluoration identique, les taux de fluoration obtenus

par méthode directe sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus par une fluoration contrôlée. La fluoration par agent fluorant nécessite des températures de fluoration supérieures d'environ 50°C par rapport à une fluoration directe pour obtenir un taux de fluoration similaire. La température de synthèse plus élevée dans le cas d'une fluoration contrôlée peut éventuellement jouer un rôle sur la stabilité thermique des NFCs fluorées par  $\text{TbF}_4$ . Nous répondrons à cette interrogation dans la partie suivante.

## 1.4 Etude de la stabilité thermique sous air des nanofibres de carbone fluorées

### 1.4.1 Analyses thermogravimétriques

Les deux procédés de fluoration utilisés pour cette étude conduisent à des matériaux fluorés différents. En effet, la fluoration contrôlée par agent fluorant permet d'obtenir une quantité de défauts structuraux moindre comparativement à une fluoration directe par  $\text{F}_2$  plus classique. De telles différences peuvent donc agir sur la stabilité thermique des NFCs fluorées. Ainsi, à l'aide d'analyses thermogravimétriques (ATG), nous discuterons le comportement thermique des différents échantillons fluorés par  $\text{F}_2$  et  $\text{TbF}_4$ , présentés dans les tableaux 1 et 2. Les expériences ont été réalisées sous air jusqu'à 600°C avec une vitesse de chauffe de 2°C.min<sup>-1</sup>. Le creuset est rempli avec environ  $20 \pm 0,001$  mg de carbone fluoré. Différents paramètres sont ensuite extraits des courbes ATG obtenues : i)  $T_{10}$  : température correspondant à 10% de perte de masse, ii)  $T_{\text{C-F}}$  déterminée à l'aide de la dérivée de la courbe ATG et correspondant à la température de décomposition de la liaison C-F (la défluoration des NFCs fluorées) et enfin iii)  $T_{\text{C}}$  également déterminée à l'aide de la courbe dérivée, correspondant à la température d'oxydation des parties carbonées non fluorées, c'est-à-dire la combustion sous air du carbone résiduel. Ces paramètres clés faciliteront la comparaison des stabilités thermiques des différents échantillons. La Figure 45(a) permet d'apprécier l'allure des courbes ATG obtenues pour des NFCs fluorées par  $\text{F}_2$  d'une part et par  $\text{TbF}_4$  d'autre part.

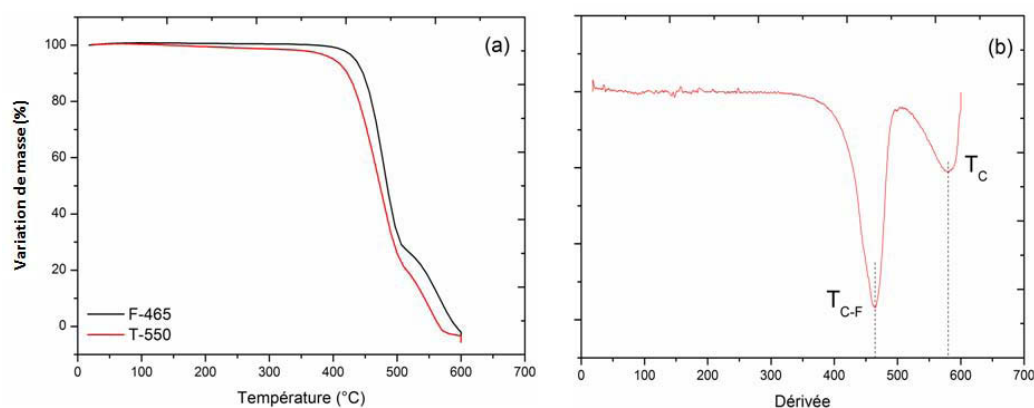


Figure 45 : (a) Exemples de courbes ATG de NFCs fluorées par  $\text{F}_2$  à 465°C (noir) et  $\text{TbF}_4$  à 550°C (rouge) ; (b) Exemple de dérivée montrant  $T_{\text{C-F}}$  et  $T_{\text{C}}$  pour des NFCs fluorées par  $\text{F}_2$  à 472°C

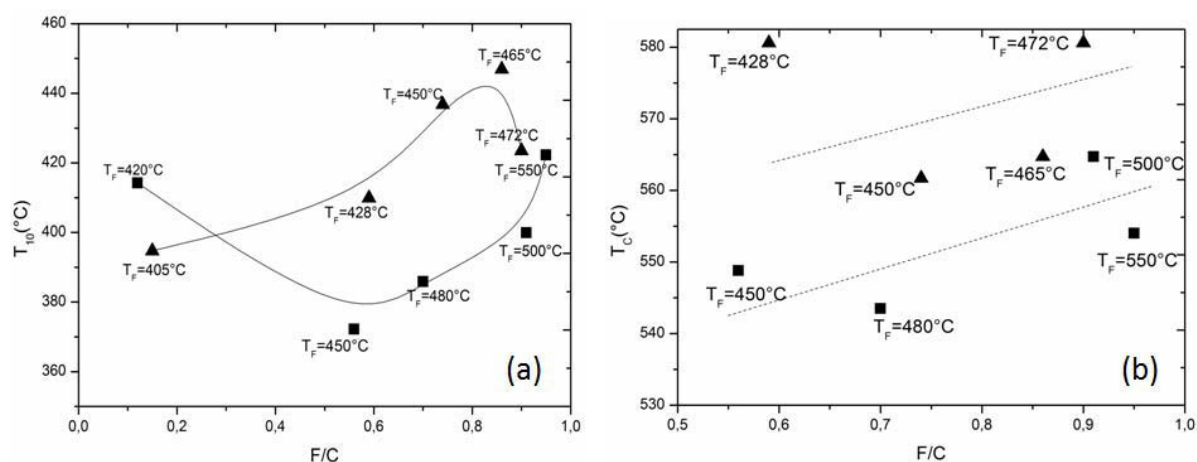
Quelle que soit la méthode de fluoration, les courbes ATG présentent deux pertes de masse assimilées respectivement à la défluoration des nanofibres et à l'oxydation des atomes de carbone non fluorés avec le dioxygène de l'air (combustion). Les courbes dérivées soulignent clairement ces deux processus par la présence de deux minima bien définis, comme le montre la Figure 45(b).

Le Tableau 9 résume les valeurs des différents paramètres clés pour chacun des échantillons synthétisés.

**Tableau 9 : Liste des échantillons analysés par ATG et des valeurs des différents paramètres clés obtenus**

Echantillons	$T_F(^{\circ}\text{C}) \pm 5^{\circ}\text{C}$	$F/C \pm 0,02$	$T_{10} (^{\circ}\text{C}) \pm 1^{\circ}\text{C}$	$T_{C-F}(^{\circ}\text{C}) \pm 1^{\circ}\text{C}$	$T_C(^{\circ}\text{C}) \pm 2^{\circ}\text{C}$
F-380	380	0,06	598	403	-
F-405	405	0,15	395	403	-
F-428	428	0,59	410	464	581
F-450	450	0,74	437	470	562
F-465	465	0,86	447	480	565
F-472	472	0,90	423	464	581
T-420	420	0,12	414	-	-
T-450	450	0,56	372	435	549
T-480	480	0,70	386	422	543
T-500	500	0,91	400	475	565
T-550	550	0,95	422	475	554

L'observation de ce tableau révèle que les nanofibres fluorées par méthode directe présentent systématiquement une meilleure stabilité thermique que les échantillons fluorés par  $\text{TbF}_4$ . En effet, les divers paramètres pris en compte à savoir  $T_{C-F}$ ,  $T_C$  et  $T_{10}$  justifient clairement cette affirmation. Les évolutions de  $T_{10}$  et  $T_C$  en fonction du taux de fluoration  $F/C$  sont montrées en Figure 46. Les températures de réaction sont également indiquées pour plus d'informations. De manière générale, le taux de fluoration  $F/C$  augmente avec la température de réaction  $T_F$ . La Figure 46(a) montre l'évolution de  $T_{10}$  (température correspondant à 10 % de perte de masse) en fonction de  $F/C$  pour les divers échantillons fluorés.



**Figure 46 : Evolution de  $T_{10}$  (a) et  $T_C$  (b) en fonction de  $F/C$  ; (▲) et (■) correspondent respectivement aux NFCs fluorées par  $\text{F}_2$  et  $\text{TbF}_4$  ; les lignes associées servent de guide pour les yeux**



Deux principales observations émergent de cette figure. Tout d'abord, à taux de fluoration comparables, les NFCs fluorées par  $F_2$  possèdent des  $T_{10}$  supérieures à celles des NFCs fluorées par agent fluorant. La valeur moyenne de cet écart est de  $23^\circ\text{C}$ . La plus grande différence s'élève à  $51^\circ\text{C}$  et est mesurée entre **F-450** ( $F/C = 0,74$ ) et **T-480** ( $F/C = 0,70$ ). En second lieu, il peut être noté que les plus grandes valeurs de  $T_{10}$  sont obtenues pour les nanofibres ayant un fort taux de fluoration, compris entre 0,6 et 0,9 ce qui correspond à des températures de réaction comprises entre  $450$  et  $480^\circ\text{C}$ . Les Figure 46 (b) et 10 (a) qui représentent respectivement l'évolution des températures d'oxydation des parties carbonées non fluorées et de décomposition de la liaison C-F en fonction de  $F/C$  vont dans le même sens. Les NFCs fluorées par  $F_2$  sont plus stables du point de vue de la liaison C-F, ce qui permet par la même occasion de décaler les températures d'oxydation des carbones résiduels par rapport à la série **T-T<sub>F</sub>**.

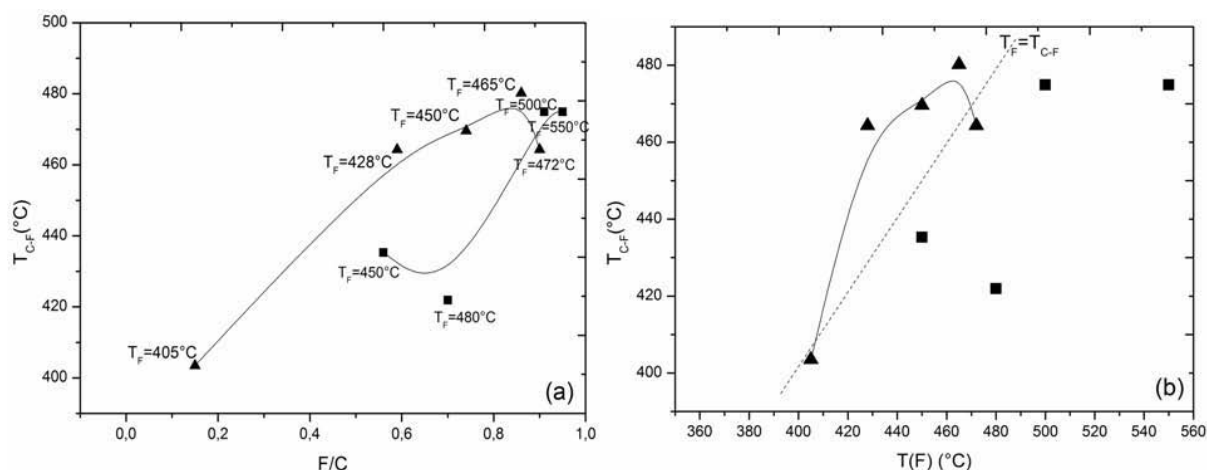


Figure 47 : Evolution de  $T_{C-F}$  en fonction de  $F/C$  (a) et de la température de fluoration (b) ; (▲) et (■) correspondent respectivement aux NFCs fluorées par  $F_2$  et  $TbF_4$ .

Il est aussi intéressant de noter que seul le procédé de fluoration directe conduit à une température de décomposition de la liaison C-F supérieure à la température de réaction  $T_F$ . Quel que soit le taux de fluoration,  $T_{C-F}$  et  $T_C$  sont significativement plus élevées pour la série **F-T<sub>F</sub>**, excepté pour le plus haut taux de fluoration (Figure 47(b)). En effet, lorsque  $F/C$  tend vers 1, les valeurs de  $T_{C-F}$  sont relativement proches pour les deux séries. A ce taux de fluoration, les différences sur la répartition du fluor au sein des nanofibres deviennent négligeables car les carbones non-fluorés sont présents en faibles quantités.

Ainsi, au travers de ces analyses, les conditions de synthèse optimales pour les nanofibres de carbone ont été déterminées. Pour cette matrice nanocarbonée unidimensionnelle, une fluoration directe doit être privilégiée, comme le montrent les différentes figures précédentes, avec une température de synthèse proche de  $465^\circ\text{C}$  ( $F/C = 0,86$ ). Dans ce cas, le matériau présente une stabilité thermique jusqu'à  $480^\circ\text{C}$  (Figure 47(a)) et le carbone s'oxyde à l'air seulement vers  $560^\circ\text{C}$  (Figure 46(b)).



Ces résultats, privilégiant une fluoration directe ne peuvent pas s'expliquer par des considérations sur la force des liaisons C-F créées, car celles-ci sont de même nature, covalente, pour les deux méthodes de fluoration. Ils ne sont pas non plus imputables au désordre structural qui s'avère plus important après une fluoration directe. Une stabilité thermique plus faible est attendue pour un taux de désordre plus important. Concernant la température de synthèse  $T_F$ , la fluoration par agent fluorant nécessite des températures de fluoration supérieures d'environ  $50^\circ\text{C}$  par rapport à une fluoration directe pour obtenir un taux de fluoration similaire. L'explication aux résultats obtenus ne se trouve pas non plus dans ce point particulier. De ce fait, de plus amples caractérisations physico-chimiques ont été menées, notamment par microscopies électroniques à balayage et à transmission (MEB et MET), permettant ainsi de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus fluoration-défluoration thermique.

### 1.4.2 Caractérisations physico-chimiques

Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées et montrent l'évolution structurale, mais également texturale des NFCs fluorées après un traitement thermique sous air. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats issus des analyses de diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman, qui justifient ce changement structural. Dans un second temps, l'aspect textural sera abordé avec les résultats d'analyses microscopiques.

Les diffractogrammes de rayons X des NFCs fluorées par  $F_2$  ( $F/C = 0,59$ ) et  $TbF_4$  ( $F/C = 0,56$ ) avant et après ATG jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  sont présentés sur la Figure 48.

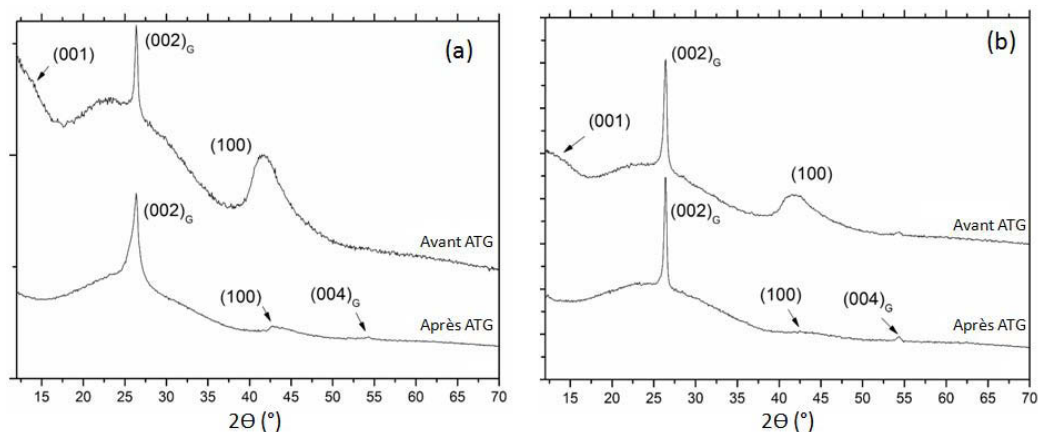


Figure 48 : Diffractogrammes X avant et après ATG des NFCs fluorées par  $F_2$ , F-428 (a) et  $TbF_4$ , T-450 (b)

Sur chacun des diffractogrammes X, un large pic centré à  $41,5^\circ$  en valeur de  $2\theta$  est observé et est assimilé au plan réticulaire (100) d'une matrice fluorographite dans un système hexagonal. En accord avec les taux de fluoration des échantillons, ce pic coexiste avec la raie des NFCs non fluorées, visible à  $26,4^\circ$  en valeur de  $2\theta$  et correspondant au plan (002) du graphite. Après traitement thermique, les diffractogrammes X changent et le pic centré à  $41,5^\circ$  présente une plus faible intensité (Figure 48(a)) voire disparaît complètement (Figure 48(b)). De plus, la raie (002)<sub>G</sub> demeure inchangée. Ces

observations indiquent une perte des atomes de fluor pendant le traitement thermique, tout en conservant une structure ordonnée des phases carbonées non fluorées qui sont visibles après le traitement thermique sur les diffractogrammes.

La spectroscopie Raman permet également de mettre en évidence l'ordre structural dans les nanofibres fluorées avant et après ATG. Trois bandes de vibration sont visibles sur les spectres : celles appelées D et D' respectivement à 1345 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ , apparaissent lorsque du désordre est présent dans le réseau graphitique [1, 8]. A 1570  $\text{cm}^{-1}$ , une autre bande assimilée à la bande G, est associée au degré de graphitisation du matériau carboné. Du fait de la formation de liaisons covalentes entre les atomes de carbone et de fluor et du changement simultané d'hybridation des carbones de  $sp^2$  à  $sp^3$ , le réseau carboné est modifié au voisinage des liaisons C-F. De plus, la vibration de la liaison C-F n'est pas visible en diffusion Raman ; seul le réseau carboné sera donc pris en compte dans cette technique. Pour les échantillons graphités comme les NFCs, l'intensité de la bande D est dépendante du taux de fluoration puisque la présence des atomes de fluor conduit au désordre structural. L'augmentation de la quantité d'atomes de fluor, conduit à une augmentation de l'intensité de la bande D. L'intégration des bandes D et G indique, à travers le rapport  $I_D/I_G$ , le taux de désordre du matériau. Le rapport  $I_D/I_G$  des nanofibres de carbone non fluorées est égal à 0,15. Après fluoration, il augmente à 1,6 et 0,73 respectivement, selon que la fluoration soit directe (F-428) ou par agent fluorant (T-450). En effet, à l'échelle locale, la fluoration directe par  $F_2$  induit davantage de désordre que le procédé de fluoration contrôlée qui fait intervenir du fluor atomique  $F^\bullet$ . Après le traitement thermique et la défluoration qu'il crée, l'intensité relative du mode D diminue (Figure 49), en accord avec une réduction de la distorsion due à la présence d'atomes de fluor.

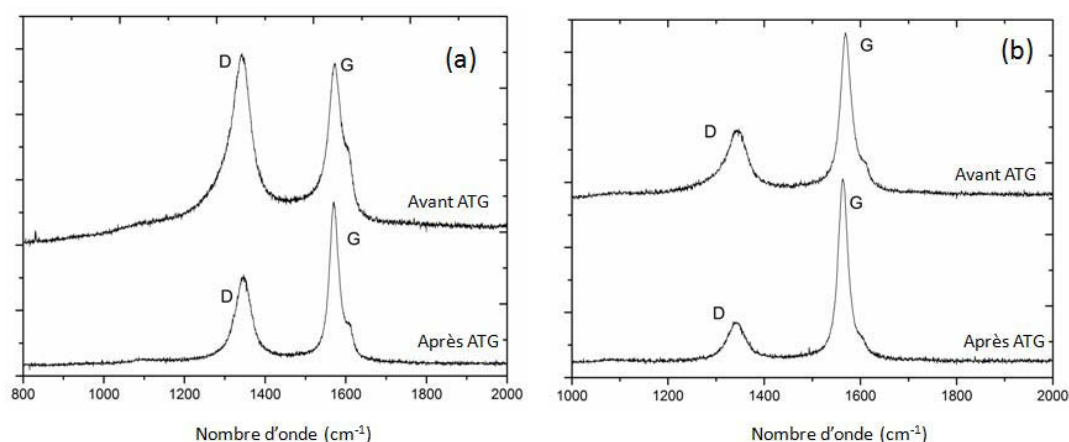


Figure 49 : Spectres Raman avant et après ATG pour les NFCs fluorées par  $F_2$ , F-428 (a) et par  $TbF_4$ , T-450 (b)

En accord avec les données DRX, cette technique indique que l'ordre structural des résidus d'ATG est malgré tout partiellement maintenu, malgré un processus de fluoration-défluoration. En effet, ces deux opérations devraient conduire à une forte augmentation du désordre structural ; cependant après décomposition thermique et défluoration des nanofibres fluorées, le rapport  $I_D/I_G$  diminue quel que soit

l'échantillon (respectivement 0,36 et 0,79 pour T-450 et F-428). Pour T-450, cette valeur tend vers celle des nanofibres de carbone non fluorées, alors que pour F-428 elle reste encore élevée du fait d'une valeur initiale déjà très importante induite par la fluoration directe.

Les images réalisées en microscopie électronique à balayage (MEB) et présentées en Figure 50 soulignent les différences texturales entre les deux séries de fluoration après un traitement thermique. Les Figure 50 (a) et (b) présentent respectivement une image des nanofibres de carbone fluorées par  $F_2$  (F-428) et par  $TbF_4$  (T-450). Associées aux images (Figure 51) réalisées en microscopie électronique à transmission (MET) [9], elles permettent de confirmer un mécanisme de fluoration et défluoration. La fluoration débute sur les carbones défectueux ou insaturés placés sur les plans extérieurs ou aux extrémités des nanofibres, puis progresse ensuite vers le cœur. Le processus se réalise à travers l'ouverture de certaines parois extérieures, permettant une expansion volumique de la nanofibre nécessaire pour l'incorporation des atomes de fluor. En outre, la fluoration provoque un changement d'hybridation des atomes de carbone de  $sp^2$  à  $sp^3$ , conduisant à un écartement des parois. Pour un taux de fluoration intermédiaire, la forme tubulaire des nanofibres est maintenue quelle que soit la fluoration. Une exfoliation partielle apparaît seulement à haute température (470-480°C) pour la fluoration directe entraînant ainsi des dommages sur les nanofibres [2, 10]. Ce phénomène n'a jamais été observé pour la fluoration contrôlée.

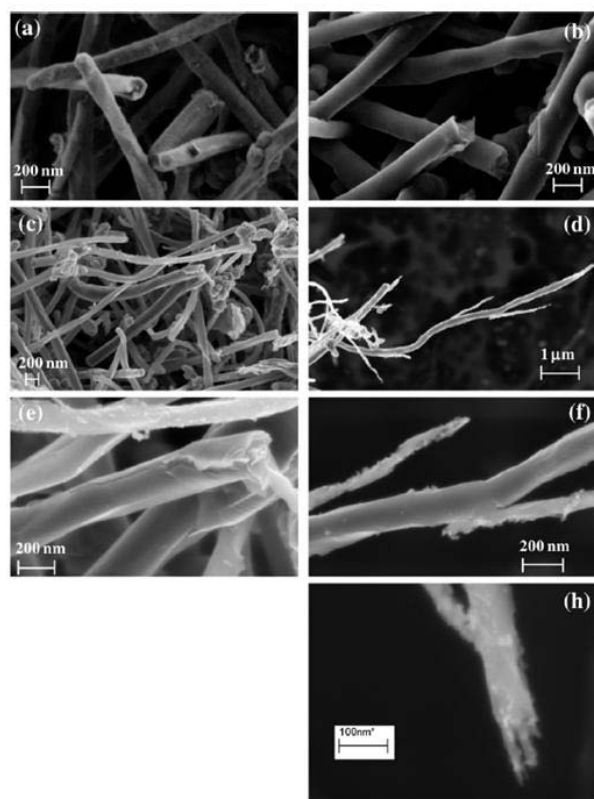
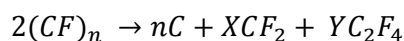


Figure 50 : Images MEB de F-428 (a) et T-450 (b) avant ATG ;(c) et (e) font référence à F-428, (d), (f) et (g) à T-450 après ATG.

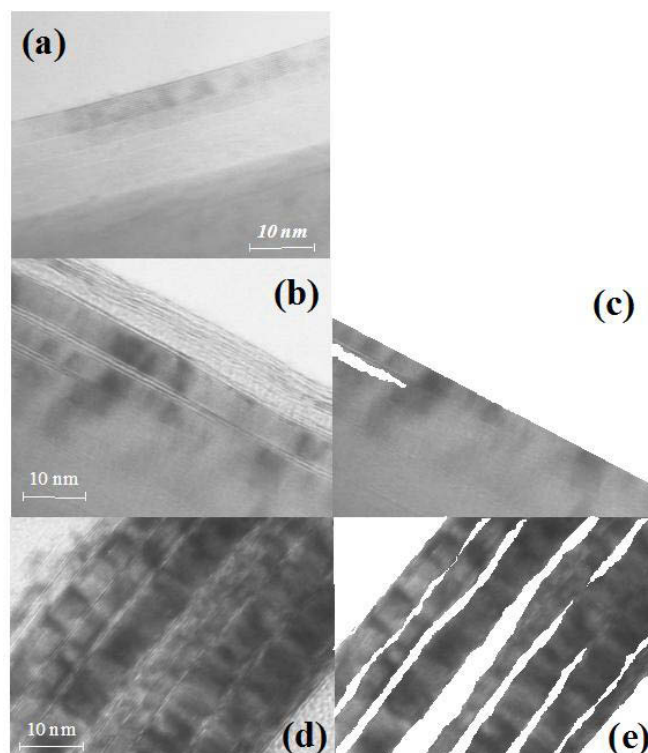
D'un point de vue morphologique, les NFCs fluorées par  $TbF_4$  (Figure 50(b)) possèdent une surface lisse et régulière, contrairement à celle des NFCs fluorées par  $F_2$  (Figure 50(a)) qui donne l'impression d'être revêtues d'une succession de petites écailles. Ces observations soulignent ainsi parfaitement le fait qu'une fluoration contrôlée par agent fluorant entraîne des dommages moindres pour les NFCs comparativement à une fluoration directe, et ceci en accord avec la caractérisation physico-chimique complète [7, 11]. Les échantillons fluorés ont également été analysés au MEB après un traitement thermique jusqu'à 600°C. Contrairement aux NFCs fluorées par méthode directe (Figure 50 (c) et (e)), la forme tubulaire des NFCs fluorées par  $TbF_4$  a totalement disparu. Les nanofibres fluorées ont été divisées en plusieurs parties fines présentant l'aspect de petites aiguilles. Un agrandissement de ces zones révèle que ces dernières sont formées de petits éléments agglomérés. Au cours de la défluoration thermique, les espèces volatiles  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $CF_2$  et  $C_2F_4$  sont émises.  $C_2F_4$  formé par la dimérisation de  $CF_2$  selon l'équation ci-dessous, est le premier gaz produit [12].



D'autres gaz pourraient résulter de la pyrolyse du  $C_2F_4$  mais en moindres mesures : l'humidité de l'air pourrait provoquer la formation de fluorure d'hydrogène pendant le processus de décomposition. Cette succession de gaz émis au sein même de la matrice carbonée puisque les zones fluorées sont bien dispersées dans le volume, entraîne une désintégration complète des parties fluorées et forme du carbone hautement divisé.

Dans le cas de la série d'échantillons fluorés par  $F_2$ , les zones fluorées sont situées sur les couches extérieures des nanofibres ; ainsi, le processus de défluoration consiste en un « pelage » de ces parties, sans entraîner de profondes modifications sur le cœur non fluoré. Quelques résidus amorphes à la surface des fibres peuvent malgré tout être observés, comme le montre la Figure 50(e). Le cas de la série **T-T<sub>F</sub>**, est différent, car le fluor atomique produit se répartit dans tout le volume des nanofibres, et ne se limite pas aux premières couches externes comme dans le cas d'une fluoration directe.

De manière à illustrer ce mécanisme, une analyse par microscopie électronique à transmission a été effectuée. Les images présentées sur la Figure 51 ont été enregistrées sur un échantillon de NFCs MER, un échantillon fluoré par  $F_2$  (**F-480**) et un autre fluoré par  $TbF_4$  (**T-420**). La Figure 51(a) souligne le degré de graphitisation élevé avec une distance interfeuillets de 0,34 nm [2]. Du fait de la présence des atomes de fluor et du changement d'hybridation des atomes de carbone, les feuillets fluorés sont ondulés et apparaissent déformés sur les images. A taux de fluoration modéré et intermédiaire, cet aspect d'ondulation des feuillets est principalement localisé à la surface des nanofibres après une fluoration directe (Figure 51(b)). Lors d'une fluoration contrôlée, ils sont répartis de manière homogène dans tout le volume de la nanofibre (Figure 51(d)).



**Figure 51 : Images MET des NFCs (a), F-480 (b) et T-420 (d) ; (c) et (e) sont des représentations schématisques des images (b) et (d) respectivement, après décomposition des feuillets fluorés ondulés.**

Les Figure 51(c) et (e) schématisent les nanofibres de carbone fluorées respectivement par  $F_2$  et  $TbF_4$ , après défluoration. Les zones blanches correspondent au retrait des feuillets fluorés initialement présents. La cohésion du matériau semble conservée pour la série **F-T<sub>F</sub>**, mais perdue pour la série **T-T<sub>F</sub>**. Ceci peut en effet se vérifier sur les images MEB de la Figure 50(h). Après avoir effectué un traitement thermique, les NFCs fluorées par  $TbF_4$  sont complètement détruites et ne présentent pas une structure ordonnée comme celle observée en Figure 50(e) pour **F-428**.

### 1.4.3 Discussion

La stabilité thermique des nanofibres de carbone fluorées est fortement influencée par la méthode de fluoration. En considérant un taux de fluoration similaire, la fluoration directe par  $F_2$  est à privilégier car elle permet une augmentation de la stabilité thermique de plusieurs dizaines de degré Celsius comparativement à des nanofibres fluorées par  $TbF_4$ . Un tel comportement ne s'explique ni par la nature de la liaison C-F qui est covalente dans les deux cas, ni par la température de fluoration qui est plus importante dans le cas de la série **T-T<sub>F</sub>**. L'explication de cette différence réside dans la nanostructuration particulière des parties fluorées dans les NFCs. Le mécanisme de fluoration diffère selon l'agent fluorant utilisé,  $F_2$  ou  $TbF_4$ , dont les espèces réactives intervenant sont respectivement le fluor moléculaire  $F_2$  ou atomique  $F^\bullet$ . La répartition des zones fluorées n'est pas identique selon l'espèce choisie car le comportement en termes de diffusion et la réactivité de ces deux espèces diffèrent. Le fluor atomique possède la particularité de diffuser dans toute la nanostructure du matériau, contrairement au fluor moléculaire  $F_2$ . Ainsi, les parties fluorées sont dispersées de façon

homogène dans tout le volume des nanofibres. Au contraire, la fluoration directe n'entraîne une nanostructuration des zones fluorées qu'au niveau des couches externes. Du fait de cette répartition opposée, la défluoration thermique diffère également car ne conduit pas aux mêmes comportements thermiques et aux mêmes structures finales. Dans le cas des NFCs fluorées par voie directe, les atomes de fluor sont libérés sous forme de gaz des couches externes par un procédé semblable à un « pelage ». Les feuillets fluorés sont pelés en surface, libérant un cœur non fluoré sans aucune déstructuration. Au contraire, dans le cas des NFCs fluorées par l'agent fluorant  $TbF_4$ , le retrait des atomes de fluor localisés dans tout le volume des nanofibres de cette série sous forme d'émission de gaz là aussi, conduit à un endommagement des nanofibres, avec une perte de leur forme tubulaire par décohésion (Figure 50). Les nanofibres fluorées apparaissent alors éclatées en plusieurs parties ce qui en outre favorise la décomposition des liaisons C-F dans une structure très divisée. Celle-ci conduit donc à des températures de décomposition plus basses tant du point de vue de la liaison C-F que de celui du carbone résiduel, comparativement aux nanofibres fluorées par  $F_2$ .

Ainsi, la nanostructuration des nanofibres de carbone est un paramètre clé, qui influence leur stabilité thermique. L'effet renfort dû à la forme tubulaire est bénéfique et favorable à une stabilité thermique étendue si cet aspect tubulaire est conservé ; ceci implique donc une répartition des zones fluorées à la surface des nanofibres. Dans cette étude, nous avons montré que les conditions optimales de synthèse sont constituées d'une température de synthèse proche de  $465^\circ\text{C}$ , ce qui implique un taux de fluoration élevé, de l'ordre de  $F/C = 0,86$ . Dans de telles conditions, les nanofibres fluorées sont stables jusqu'à  $480^\circ\text{C}$ .

Après avoir déterminé la voie de synthèse la plus appropriée pour ce nanomatériau, une étude menée sur l'optimisation du procédé de synthèse, donc de la fluoration directe par  $F_2$ , a été effectuée, dans le but d'augmenter encore la stabilité thermique des nanofibres fluorées. Nous présenterons les résultats obtenus dans la partie suivante.

#### **1.4.4 Optimisation du procédé de fluoration par méthode directe avec $F_2$**

Pour tenter d'augmenter la stabilité thermique des NFC fluorées, deux procédés dérivés de la fluoration directe classique ont été élaborés. Nous nommerons le premier « procédé de fluoration flash » et le second « procédé de fluoration ponctuelle ». Le « procédé flash » diffère d'une fluoration classique par l'apport du fluor moléculaire. En effet, dans ce cas, le fluor gazeux est introduit dès  $200^\circ\text{C}$ , contrairement à une fluoration classique où celui-ci est introduit à la température  $T_F$  choisie. De plus, lorsque la température de synthèse  $T_F$  est atteinte, l'apport de fluor en dynamique n'est maintenu que pendant 30 minutes. Le balayage sous azote est ensuite entamé et la phase de refroidissement se réalise sous  $N_2$ . Dans le cas d'une « fluoration ponctuelle », il s'agit de délivrer la même quantité de fluor que dans le cas d'une fluoration flash, mais sur un temps très court de 30

minutes. Pour cela, un débit plus important est utilisé. Cette étape est menée directement à la température de fluoration choisie  $T_F$ , le refroidissement se faisant sous flux d'azote.

Pour les fluorations *flash* et *ponctuelle* la température de synthèse est fixée à 480°C. Les taux de fluoration des nanofibres fluorées sont déterminés par prise de masse. Les produits obtenus suivant le procédé « flash » (notées NFC-Flash) présentent un aspect légèrement bruni et homogène sur tout l'échantillon. Le taux de fluoration obtenu par prise de masse est  $F/C = 0,56$ . Dans le cas des nanofibres fluorées par le procédé dit « ponctuel » (notées NFC-Ponctuel), l'échantillon récupéré présente un aspect comme vaporisé sur toute la nacelle et dans le réacteur. La prise de masse exacte du produit après fluoration, n'a pas pu être déterminée empêchant l'estimation du taux de fluoration. A haute température, lorsqu'une quantité importante de fluor est apportée dans un temps court, la réaction avec le carbone est très rapide. De plus, la celle-ci étant exothermique, l'échauffement local peut l'accélérer pouvant même conduire à son emballement. Une compétition entre fluoration et décomposition s'établit. Une partie du produit fluoré restée dans la nacelle est toutefois récupérée pour analyse par ATG comme le produit fluoré NFC-Flash. Les résultats ATG obtenus sont présentés sur la Figure 52(a) et sont comparés à la courbe ATG de l'échantillon F-465 étudié précédemment. Cet échantillon fluoré par une méthode directe classique présente la meilleure stabilité thermique du point de vue de la décomposition de la liaison C-F dans la série F- $T_F$ . Les dérivées des courbes ATG de chacun des échantillons comparés sont également présentées et permettent d'identifier plus facilement la valeur de la température de décomposition de la liaison C-F, notée  $T_{C-F}$ .

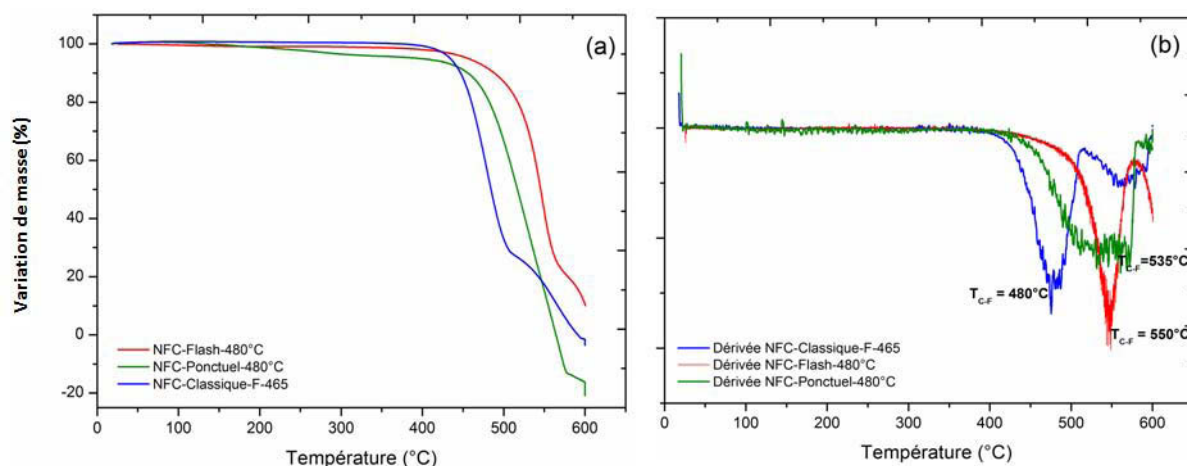


Figure 52 : Courbes ATG (a) des NFC fluorées par méthode directe classique, flash et ponctuelle et leurs dérivées (b)

La Figure 52 indique clairement des comportements thermiques différents. La plus haute stabilité thermique est obtenue pour l'échantillon NFC-Flash. Comparativement à une fluoration directe classique, la température de décomposition de la liaison C-F est fortement augmentée. En effet, la Figure 52(b), présentant les dérivées, indique une température de défluoration pour l'échantillon F-465 de 480°C, alors que pour l'échantillon NFC-Flash, elle s'établit à 550°C. Une nette amélioration (d'environ 70°C) est donc obtenue du point de vue de la stabilité de la liaison C-F. Concernant

l'échantillon fluoré par le procédé ponctuel, il présente également une stabilité de la liaison C-F supérieure à celle de l'échantillon F-465. Plus encore que la fluoration directe conventionnelle, les conditions de fluoration flash forcent la répartition des atomes de fluor sur les couches les plus externes. Toutefois, il est intéressant de noter que la décomposition du matériau NFC-Ponctuel sur les 400 premiers degrés est plus marquée, contrairement aux échantillons F-465 et NFC-Flash qui sont très stables jusqu'à 400°C et ne présentent aucune perte de masse. De plus, la décomposition du matériau est relativement rapide et totale. La combustion du carbone résiduel n'est pas facilement détectable sur la courbe ATG car son pic dérivé se confond avec celui de la défluoration, tous deux étant larges; le procédé de fluoration ponctuel est brutal et la fluoration des NFCs dans de telles conditions peut donner lieu à un matériau très fluoré mais également endommagé d'un point de vue structural et textural. Les propriétés du matériau peuvent donc être altérées.

Pour conclure sur ce paragraphe, nous soulignons qu'une méthode de fluoration qui consiste à apporter de manière progressive le fluor moléculaire dès 200°C et jusqu'à la température de fluoration souhaitée s'avère plus favorable. Dans de telles conditions, les atomes de fluor se lient progressivement aux atomes de carbone des couches externes et forment des liaisons C-F covalentes. Le mécanisme de fluoration est progressif et relativement long, ce qui donne lieu à un matériau fluoré stable et disposant de bonnes propriétés thermiques.

Après avoir étudié les propriétés thermiques des nanofibres de carbone fluorées, il s'agit désormais de s'intéresser à leurs propriétés tribologiques, tant à température ambiante qu'à haute température.

### **1.5 Tests tribologiques sous air à température ambiante**

Le graphite fluoré synthétisé dans une gamme de température comprise entre 300 et 600°C sous fluor gazeux, présente de faibles coefficients de frottement. Dans le cas des nanofibres fluorées, les valeurs dépendent du taux de fluoration, avec une décroissance lorsque la quantité de fluor augmente ( $\mu = 0,15 \pm 0,02$  à  $0,080 \pm 0,002$ ). Lorsque les produits sont plus riches en fluor et présentent un taux de fluoration supérieur à  $CF_{0,15}$ , le coefficient de frottement se stabilise à une valeur proche de  $0,080 \pm 0,002$ . Ces données indiquent que les phénomènes lors du frottement sont principalement interfaciaux et qu'il suffit de quelques couches fluorées pour diminuer l'énergie de frottement. Ces propriétés lubrifiantes dépendent donc du taux de fluoration mais pas de la structure des carbones fluorés,  $((C_2F)_n$  ou  $(CF)_n$ ) [13, 14]. Les liaisons C-F formées étant covalentes, ce paramètre reste constant.

Nous avons choisi de tester dans cette étude deux échantillons fluorés par  $F_2$  et deux autres fluorés par  $TbF_4$ . Un taux de fluoration élevé et un second plus faible ont été choisis pour chacune des deux méthodes de fluoration. Le tribomètre utilisé présente une géométrie sphère/plan respectivement en acier 100C6 et 316L; les conditions de préparation du dépôt et les paramètres fixés pour les différents



tests sont présentés en annexe. Les tests ont été réalisés sous air, à température ambiante. Le coefficient de frottement de la bille sur le plan en acier non revêtu est de l'ordre de  $0,31 \pm 0,05$ .

### 1.5.1 Propriétés tribologiques des NFCs fluorées par $F_2$

Deux échantillons ont été étudiés présentant un taux de fluoration (F/C) d'une part faible ( $CF_{0,4}$ ) et d'autre part élevé ( $CF_{0,8}$ ). Ils ont été synthétisés à une échelle dite « pré-industrielle » ; les conditions expérimentales et les caractérisations de ces échantillons seront détaillées dans le chapitre 3. La Figure 53 présente les coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles obtenus pour ces deux échantillons fluorés selon la méthode directe.

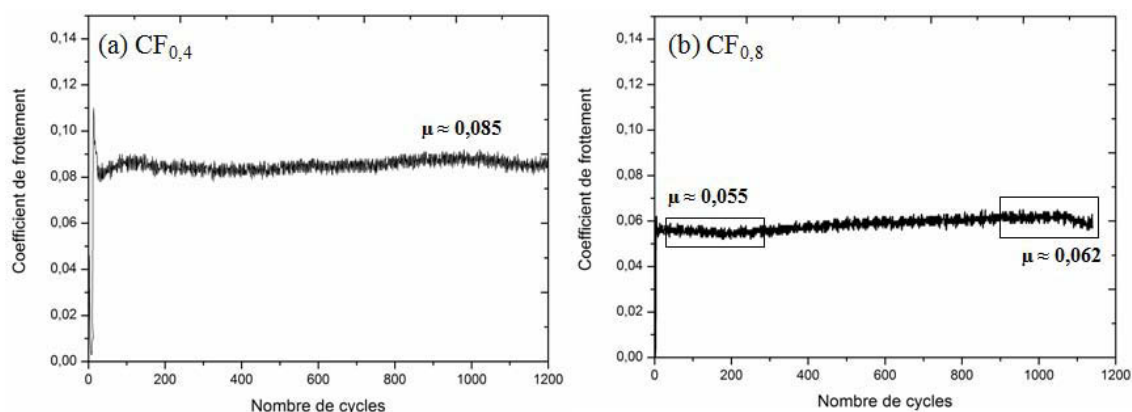


Figure 53 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des NFCs fluorées par  $F_2$  avec F/C = 0,4 (a) et F/C = 0,8 (b)

Quel que soit le taux de fluoration, le coefficient de frottement  $\mu$  obtenu est toujours faible ( $0,055 \pm 0,001 < \mu < 0,085 \pm 0,002$ ). De plus, ces performances sont stables dans le temps jusqu'à un nombre de cycles proche ou égal à 1200. En comparant maintenant les coefficients de frottement intrinsèques des deux matériaux entre eux, les meilleurs résultats sont obtenus à plus fort taux de fluoration. En effet, le coefficient de frottement diminue jusqu'à  $\mu \approx 0,055 \pm 0,001$  et reste stable pendant quelques centaines de cycles pour ensuite augmenter légèrement et atteindre  $\mu \approx 0,062 \pm 0,004$  pour plus de 1000 cycles. Jamais un coefficient de frottement si bas n'avait été obtenu sur la série de nanofibres traitées par fluoration directe à l'échelle du laboratoire. La valeur de 0,05 n'avait été obtenue que par ajout d'un liquide organique comme le pentane [14].

Il est important de préciser que le coefficient de frottement des NFCs vierges est égal à  $0,13 \pm 0,02$ . Ainsi, l'insertion des atomes de fluor au sein de la matrice carbonée améliore considérablement les performances tribologiques du matériau, puisque le coefficient de friction  $\mu$  diminue de manière significative même lorsqu'une faible quantité de fluor est introduite.

Il s'agit maintenant d'étudier les performances tribologiques des NFCs fluorées selon la fluoration contrôlée par  $TbF_4$  afin de comparer maintenant ces deux modes de fluoration d'un point de vue tribologique.

### 1.5.2 Propriétés tribologiques des NFCs fluorées par $\text{TbF}_4$

Comme dans le cas des NFCs fluorées par  $\text{F}_2$ , deux taux de fluoration (F/C) différents ont été étudiés. Il s'agit des nanofibres fluorées ayant un F/C de 0,56 et 0,91. La Figure 54 représente les courbes de frottement de ces deux échantillons.

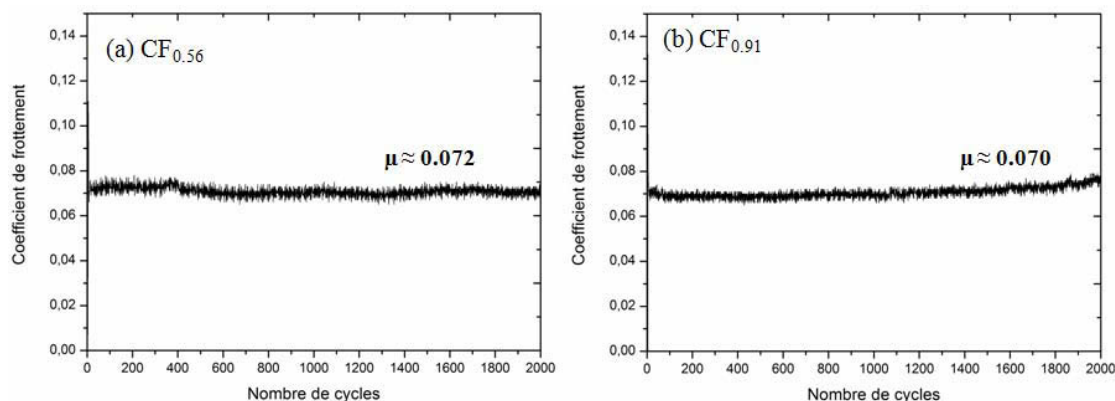


Figure 54 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des NFCs fluorées par  $\text{TbF}_4$  avec F/C  $\approx 0,56$  (a) et F/C  $\approx 0,91$  (b)

Il peut être noté là aussi pour ces échantillons, que les coefficients de frottement obtenus sont faibles ( $\mu \approx 0,070 \pm 0,002$ ) et stables sur un nombre de cycles important (environ 2000 cycles). Le taux de fluoration ne semble pas avoir, pour cette méthode de fluoration, une influence particulière puisque le coefficient de frottement moyen est similaire.

La Figure 55 permet de comparer les performances tribologiques de tous les échantillons étudiés, toutes méthodes de fluoration et taux de fluoration confondus.

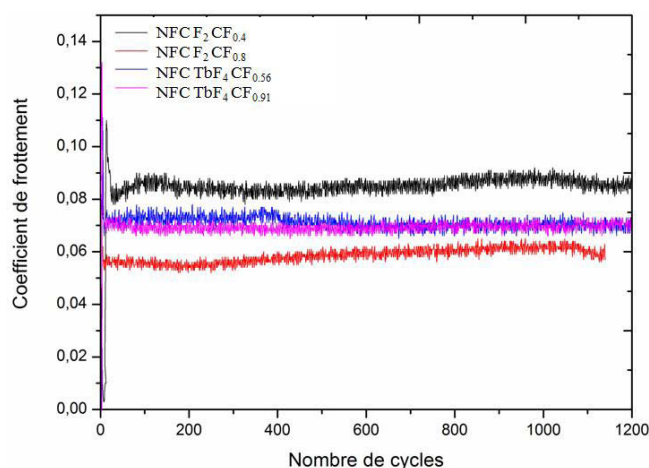


Figure 55 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NFCs fluorées par  $\text{F}_2$  et  $\text{TbF}_4$

Les performances de ces matériaux sont proches, et ils disposent tous de propriétés de frottement intéressantes. Les coefficients de friction des NFCs fluorées de manière générale sont relativement bas, car tous inférieurs à 0,1 et ce, quels que soient la méthode et le taux de fluoration. Toutefois, les

meilleures performances dans nos conditions de tests sont obtenues pour les NFCs fluorées par  $F_2$  à l'échelle pré-industrielle et disposant d'un fort taux de fluoration ( $F/C=0,8$ ).

### 1.5.3 Propriétés tribologiques des NFC-Flash

Après avoir optimisé la stabilité thermique des NFCs fluorées à l'aide du « procédé flash » dérivé de la fluoration directe par  $F_2$ , nous avons testé ses performances tribologiques de manière à vérifier que les bonnes propriétés de frottement des nanofibres sont conservées, voire améliorées. Ainsi, la Figure 56 présente la courbe de frottement obtenu pour ce matériau à température ambiante.

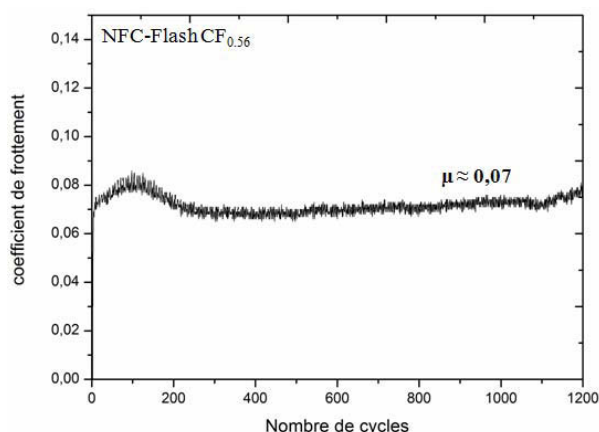


Figure 56 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NFCs fluorées par le procédé flash (CF<sub>0,56</sub>)

Le coefficient de friction moyen obtenu sur un millier de cycles environ est égal à  $0,070 \pm 0,003$ . Celui-ci reste compris dans la gamme des valeurs obtenues pour les NFCs fluorées par  $F_2$  et  $TbF_4$ . Comparativement à l'échantillon fluoré par  $F_2$  avec un taux de fluoration similaire ( $CF_{\approx 0,4}$ ), il présente un coefficient de frottement  $\mu$  plus faible. En revanche, il présente le même coefficient de frottement que les échantillons de compositions  $CF_{0,56}$  et  $CF_{0,91}$  fluorés par  $TbF_4$ . Ainsi, à travers ce mode de fluoration, des taux de fluoration moins élevés peuvent être visés tout en fournissant malgré tout de bonnes performances tribologiques ( $\mu \approx 0,070 \pm 0,003$ ).

Dans la suite du manuscrit, et notamment dans le chapitre suivant, des nanofibres fluorées par  $F_2$  et ayant un taux de fluoration  $F/C \approx 0,4$  sont utilisées par rapport à des considérations de coûts et de facilité de dispersion dans une résine organique. Nous nous sommes donc concentrés sur ce matériau afin de réaliser quelques caractérisations sur les tribofilms obtenus après frottement, afin de comprendre les phénomènes mis en jeu.

### 1.5.4 Caractérisations physico-chimiques des tribofilms

Plusieurs tests de frottement avec des temps de cyclage différents (60, 180, 600 et 5000 cycles) ont été effectués sur un film de NFCs fluorées par  $F_2$  avec un  $F/C$  proche de 0,4 les conditions expérimentales étant identiques à celles utilisées précédemment. Les nanofibres fluorées ont été dispersées au sein du chloroforme à l'aide d'un bain à ultrasons, puis la solution a été déposée par spray sur le substrat.

L'évaporation du solvant donne lieu par la suite à la formation d'un film de nanofibres fluorées, disposant d'une épaisseur très largement supérieure à 2 microns. Il s'agit à travers cette étude d'appréhender les phénomènes intervenant en observant les tribofilms après cyclage. Les traces sont analysées en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une part, puis cette technique d'analyse texturale est couplée à une microanalyse chimique par Energie Dispersive de rayons X (EDX) permettant ainsi d'effectuer des cartographies au niveau des traces sur les éléments C, F et Ti notamment. Ce type d'analyse ne peut être effectuée sur des dépôts de type burnishing beaucoup trop fins (1 à 2 microns) et donnant lieu après frottement à des tribofilms d'une épaisseur de 0,5 jusqu'à 0,1 microns.

Dans un premier temps nous présentons à l'aide de la Figure 57 les images MEB des différentes traces et des nanofibres à l'intérieur de celles-ci.

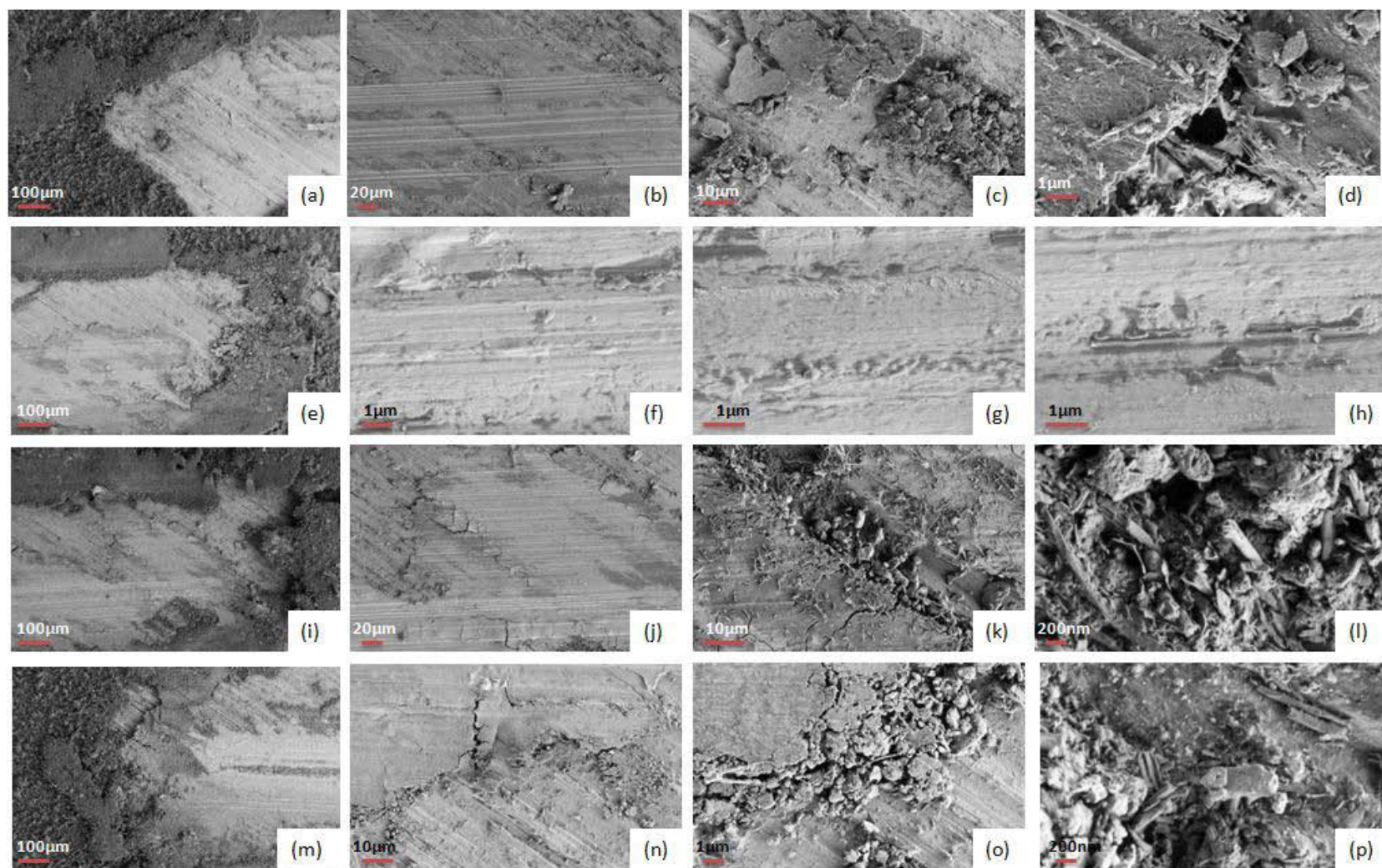


Figure 57 : Images MEB des tribofilms de  $CF_{\approx 0.4}$  pour 60 (a,b,c,d) 180 (e,f,g,h), 600 (i,j,k,l) et 5000 (m,n,o,p) cycles de frottement

L'analyse des images MEB permet d'observer d'une part l'aspect des traces de frottement et de ses rebords, mais aussi la morphologie des NFCs fluorées après avoir été soumises à des tests mécaniques sévères. Ainsi, pour chacune des traces, quel que soit le nombre de cycles effectué, le film initialement présent est en grande partie détruit et le substrat est visible avec notamment les diverses stries intrinsèques du matériau (images (a), (e), (i), (m)). Des morceaux de tribofilms sont répartis sur les bords de la trace en surépaisseur du film initial ; ces morceaux de tribofilms sont poussés hors de la trace par les allers-retours de la bille. Cependant, à plus fort grandissement ((b),(f),(j),(n)) il peut être observé des couches denses probablement formées des NFCs fluorées cassées, détruites puis compactées pour former ces couches sous l'effet du frottement. Ceci est notamment bien visible sur les images (n) et (o). Plusieurs couches de densités différentes sont ainsi successivement formées puis balayées suite aux craquelures et fissures naissantes (images (j), (n)) sous fortes contraintes mécaniques. L'image (o) montre que la couche la plus proche de la surface est la plus dense, alors qu'en profondeur une granulométrie supérieure est observée. La couche supérieure a subi la pression la plus élevée et celle-ci est atténuée lorsque l'on s'éloigne de la surface. Peu de différences en fonction du cyclage sont observées sur la couche supérieure dense. Au fur et à mesure du cyclage, cette couche dense semble chassée, puis renouvelée, creusant la trace.

Concernant les NFCs, elles sont pour la plupart détruites et réduites en plusieurs petits morceaux (images (d), (l), (p)). Pour trouver des nanofibres moins abîmées, il faut analyser un creux de la trace où les nanofibres se sont accumulées et ont alors moins subi le frottement, comme le montre l'image (l). Dans ce type de zone, on trouve des états de dégradation variable des nanofibres ; de telles zones pour les films composites nous permettront de proposer un mécanisme de rupture possible des fibres. Ceci sera détaillé dans le chapitre 3.

Dans un second temps, l'analyse EDX couplée à l'imagerie permet d'obtenir les cartographies des différentes traces de frottement, et d'identifier les divers éléments présents. Elles sont présentées sur la Figure 58.



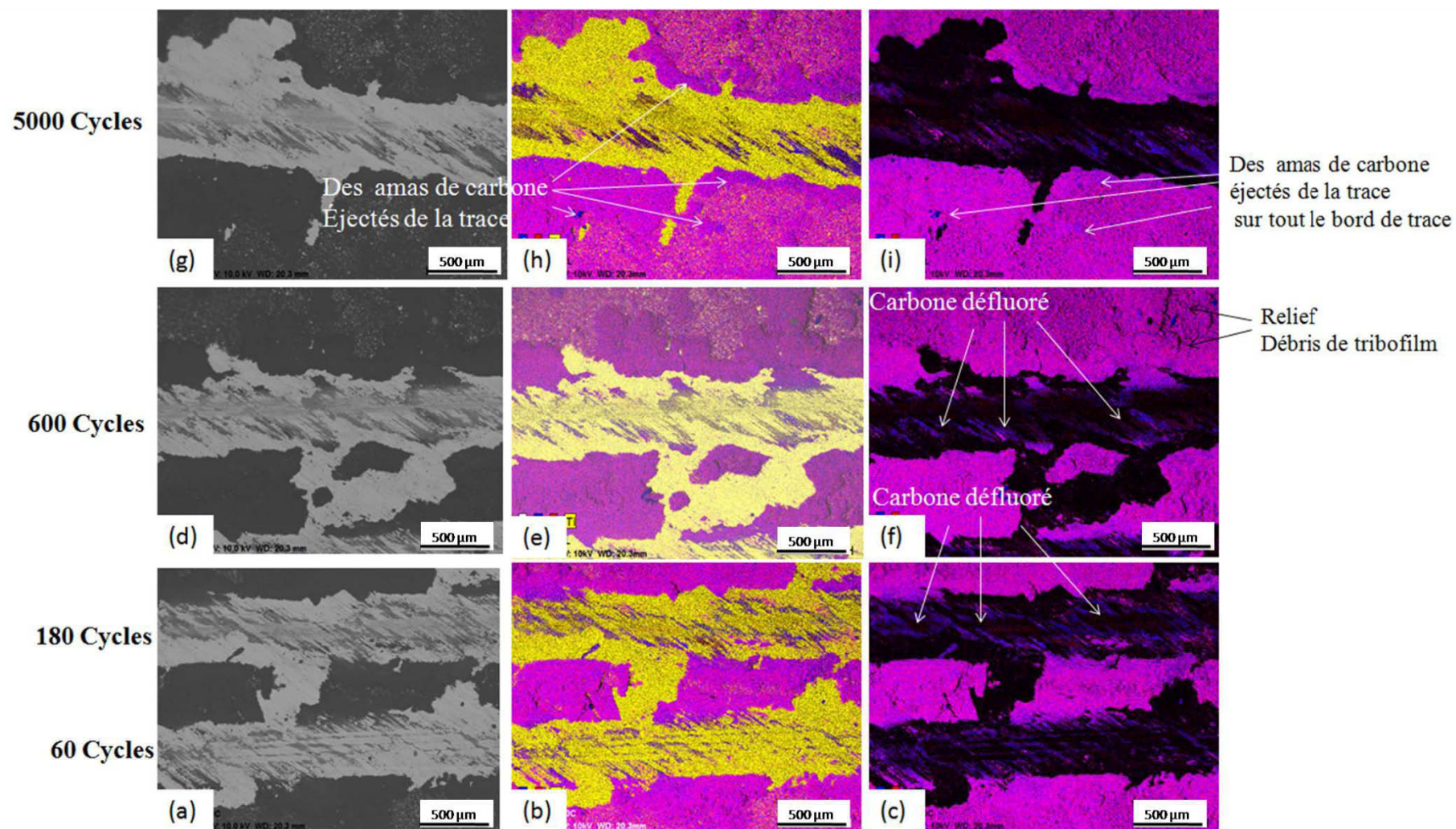
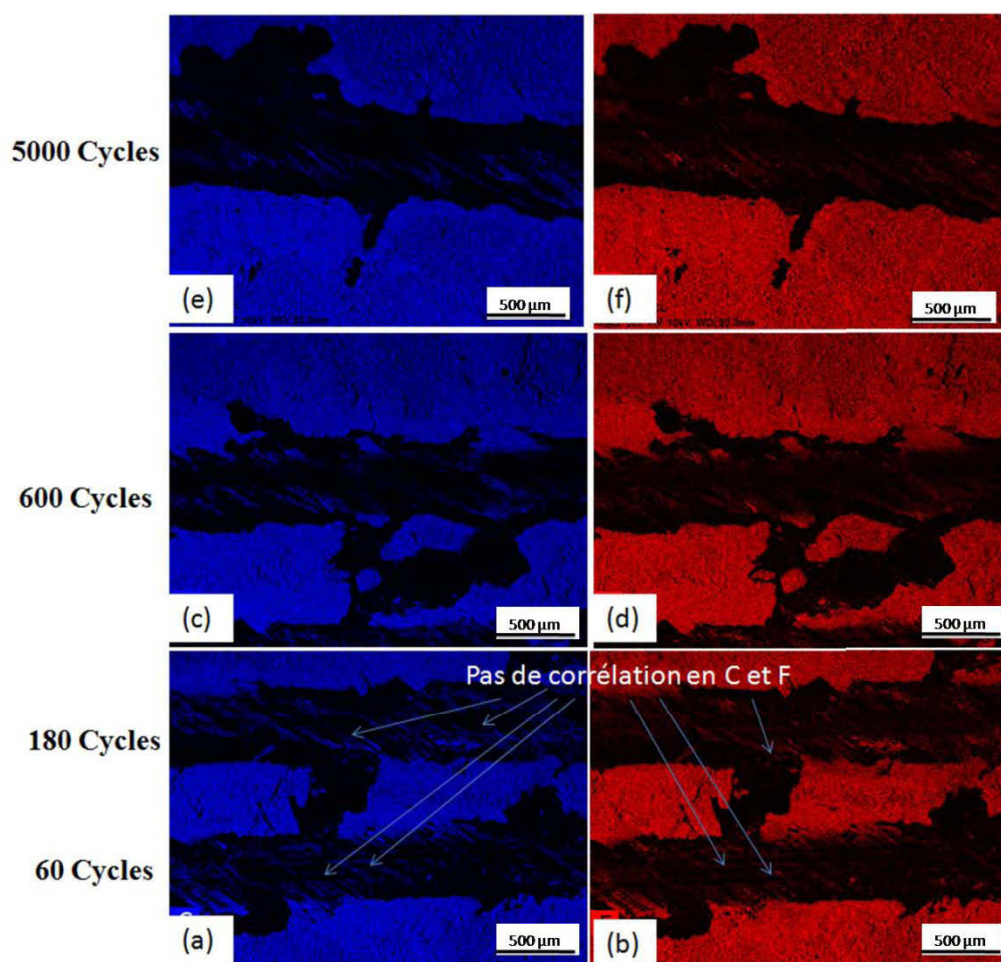


Figure 58 : Images MEB et cartographies EDX des traces de frottement des NFCs CF0,4 pour les traces de frottement à 60, 180 (a,b,c) 600 (d,e,f) et 5000 cycles (g,h,i) ; le code couleur est le suivant : carbone (bleu), fluor (rouge), titane (jaune)

Plus le nombre de cycles augmente, et plus la quantité de titane (associée à la couleur jaune) détectée est importante. En effet, le tribofilm s'amincit au fur et à mesure des passages de la bille, ce qui entraîne une mesure plus importante du substrat. Sur l'ensemble des cartographies, (images (b), (c), (e) (f), (h), (i)) des débris de tribofilm, initialement présents au niveau de la trace, sont visibles sur les bords, car repoussés par la bille, et créant ainsi un relief. Au niveau de la trace (images (c), (f) et (i)), des zones carbonées et fluorées bien distinctes sont observées, suggérant ainsi la défluoration des nanofibres sous le frottement. La Figure 59 présente pour une meilleure visualisation de ces phénomènes, les cartographies des éléments carbone et fluor.



**Figure 59 : Cartographies des éléments carbone (bleu) et fluor (rouge) des traces de frottement des NFCs CF<sub>0,4</sub> pour 60, 180 (a,b), 600 (c,d) et 5000 (e,f) cycles de frottement.**

En comparant pour chacune des traces, les cartographies des éléments carbone et fluor deux à deux, on se rend compte qu'une corrélation entre les parties carbonées et fluorées n'est pas toujours observée. Certaines zones sont notifiées pour exemple sur les traces de 60 et 180 cycles (images (a) et (b)), et illustrent bien l'absence de concordance entre les zones fluorées et carbonées. Des analyses EDX plus précises au niveau de la trace ont été effectuées ; à cause des surfaces non régulières analysées, ces données ne peuvent être considérées qu'à titre semi-quantitatif ; toutefois, elles donnent une idée sur l'évolution en quantité d'atomes des différents éléments.



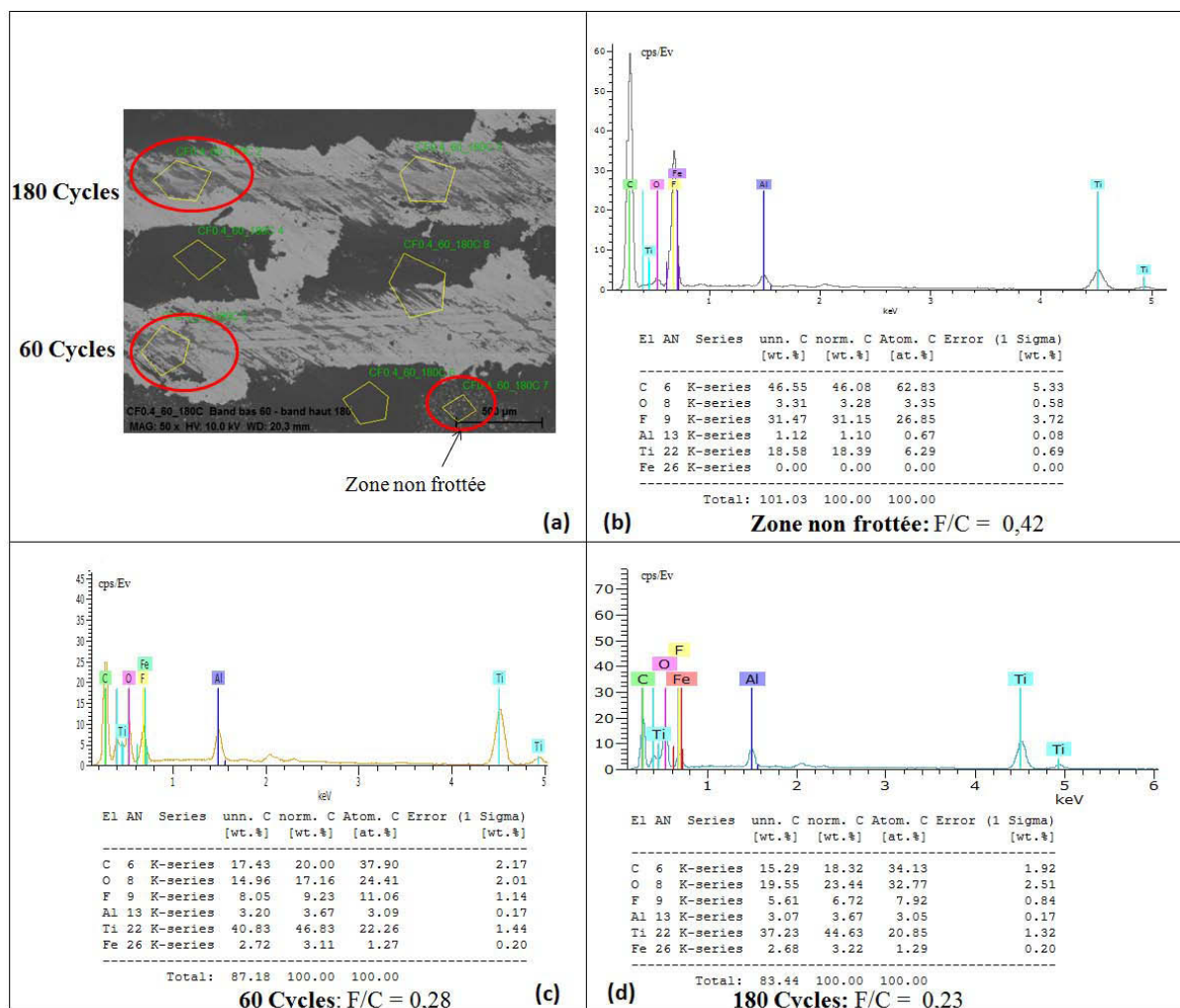


Figure 60 : Image MEB (a) des traces pour 60,180 cycles de frottement et une zone non frottée localisant les zones quantifiées et les spectres EDX obtenus respectivement (c), (d) et (a)

Les « semi-quantifications » mesurées soulignent la défluoration des NFCs fluorées initiales ( $F/C = 0,42$ ) sous l'effet du frottement. Le taux de fluoration au niveau de la trace tend à diminuer avec l'augmentation du nombre de cycles:  $F/C = 0,28$  et  $0,23$  respectivement pour 60 et 180 cycles.

Comme on peut s'y attendre, la proportion d'atomes de titane mesurée est beaucoup plus importante au niveau des traces de frottement qu'au niveau de la zone non frottée. Lorsque le titane devient plus présent, et que le nombre de cycles augmente, la quantité d'oxygène augmente également (Figure 60 (c) et (d)). L'oxydation du titane pour donner  $TiO_2$  ou la formation de groupements oxygénés sur le carbone par rupture de liaisons C-C durant le frottement, puis réaction avec des liaisons pendantes ainsi créées avec l'oxygène de l'air, sont des hypothèses probables, pouvant expliquer le taux croissant en oxygène.

Les mêmes types d'analyse ont été effectués pour les traces correspondant à 600 et 5000 cycles de frottement. La Figure 61 présente les spectres EDX obtenus.

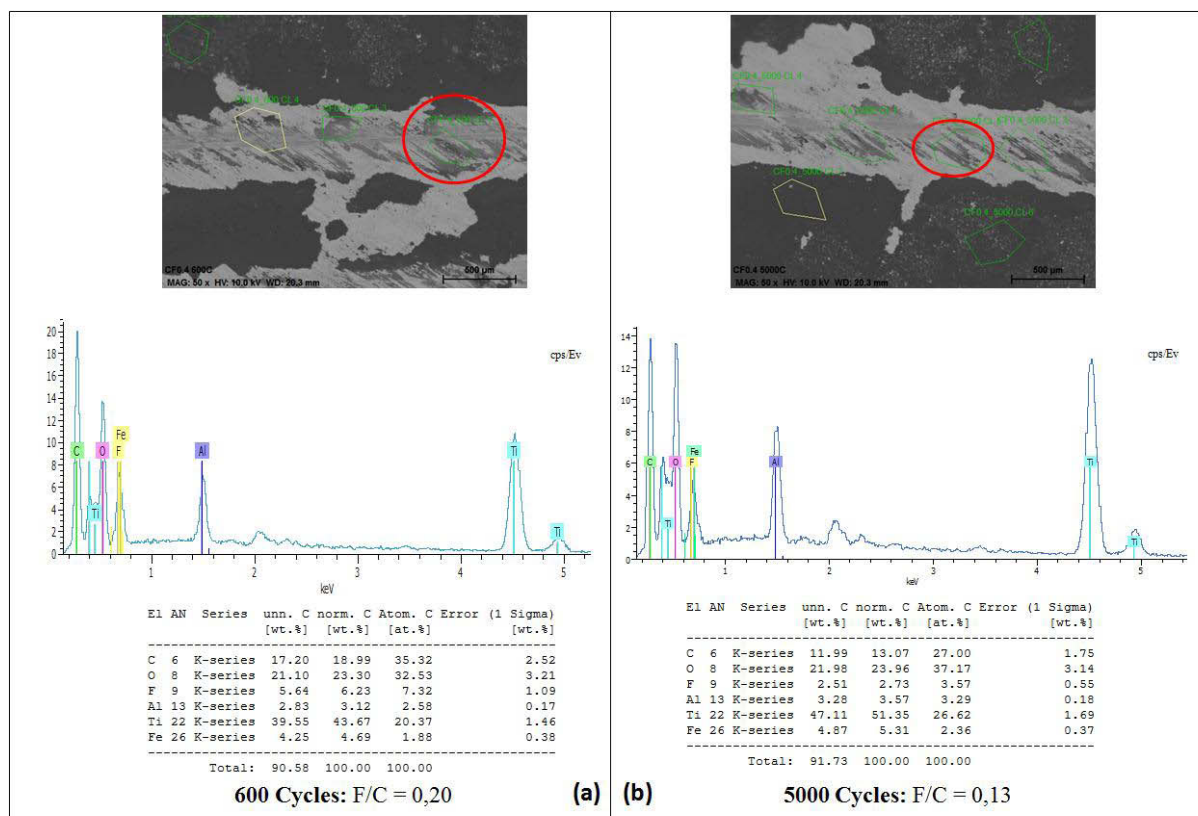


Figure 61 : Images MEB des traces pour 600 et 5000 cycles de frottement localisant les zones quantifiées et les spectres EDX respectivement obtenus (a) et (b)

Pour 600 et 5000 cycles de frottement, la défluoration des fibres se poursuit. Les mêmes observations quant à l'augmentation des quantités mesurées de titane et d'oxygène peuvent être faites dans ces deux cas.

Après avoir étudié les performances des NFCs fluorés à température ambiante, des études à haute température (160°C) ont été réalisées.

## 1.6 Tests tribologiques sous air à haute température (160°C)

Dans le cadre du projet INNOLUB, l'objectif consiste à développer de nouveaux revêtements présentant de bonnes propriétés tribologiques à haute température. En effet, les pièces mécaniques concernées opèrent dans des environnements sévères dans lesquels les températures peuvent atteindre des valeurs comprises entre 160 et 750°C. Il paraissait donc nécessaire d'effectuer des tests tribologiques en température sur nos nanocarbones fluorés. Dans l'étude qui suit, les tests ont été réalisés à 160°C.

La Figure 62 présente les coefficients de frottement des NFCs fluorées par F<sub>2</sub> à faible et fort taux de fluoration.

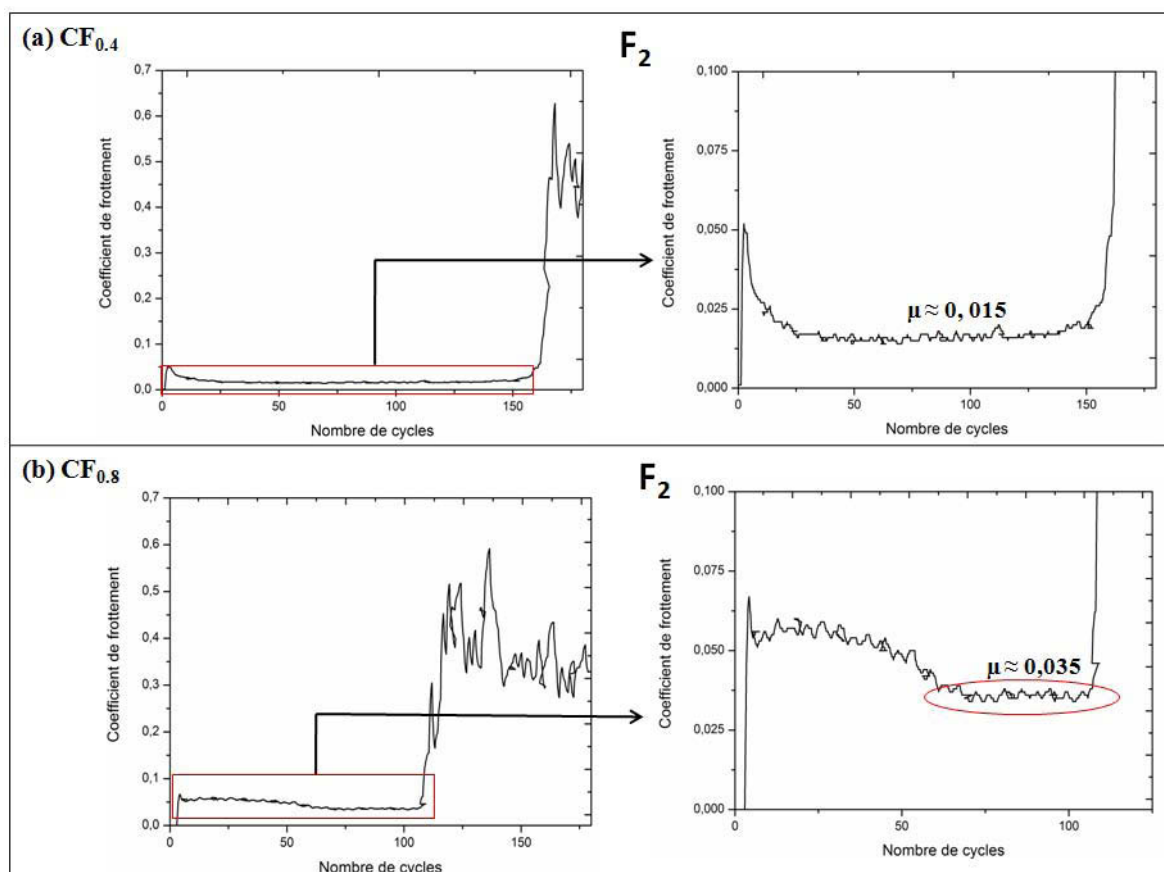


Figure 62 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NFCs fluorées par  $F_2$  à faible taux de fluoration (a  $CF_{0,4}$ ) et fort taux de fluoration (b  $CF_{0,8}$ ) ; un agrandissement de la courbe est effectué dans les deux cas.

De très faibles coefficients de frottement sont obtenus, jusqu'à  $0,015 \pm 0,002$  pour  $CF_{0,4}$ . Ces derniers demeurent inférieurs à  $0,050 \pm 0,002$  quel que soit le taux de fluoration. Les meilleures performances sont obtenues avec les NFCs  $CF_{0,4}$  contrairement à l'étude menée à température ambiante. A  $160^\circ C$ , elles présentent un coefficient de frottement  $\mu$  égal à  $0,015 \pm 0,002$  (Figure 62(a)) comparativement aux NFCs  $CF_{0,8}$  qui possèdent un coefficient de friction  $\mu$  égal à  $0,035 \pm 0,001$  (Figure 62(b)). Pour les NFCs  $CF_{0,4}$ , après une vingtaine de cycles, les coefficients de frottement sont stables. Puis, après une centaine de cycles environ, le film de NFCs se rompt ensuite brutalement, ce qui entraîne immédiatement une augmentation du coefficient de frottement. Dans le cas des NFCs  $CF_{0,8}$ , deux valeurs sont successivement atteintes  $0,055 \pm 0,002$  puis  $0,035 \pm 0,001$ ; la fin de l'essai se déroule de la même manière que pour le premier échantillon avec une rupture.

Après avoir étudié les performances des NFCs fluorées par  $F_2$ , nous avons mené la même étude sur les NFCs fluorées par  $TbF_4$ . Dans le cas de ces matériaux, et plus précisément des NFCs  $CF_{0,56}$ , un film suffisamment adhérent n'a pu être formé. Nous ne présenterons donc que les résultats obtenus pour les NFCs  $CF_{0,91}$ . La Figure 63 montre la courbe de frottement obtenue à  $160^\circ C$ .

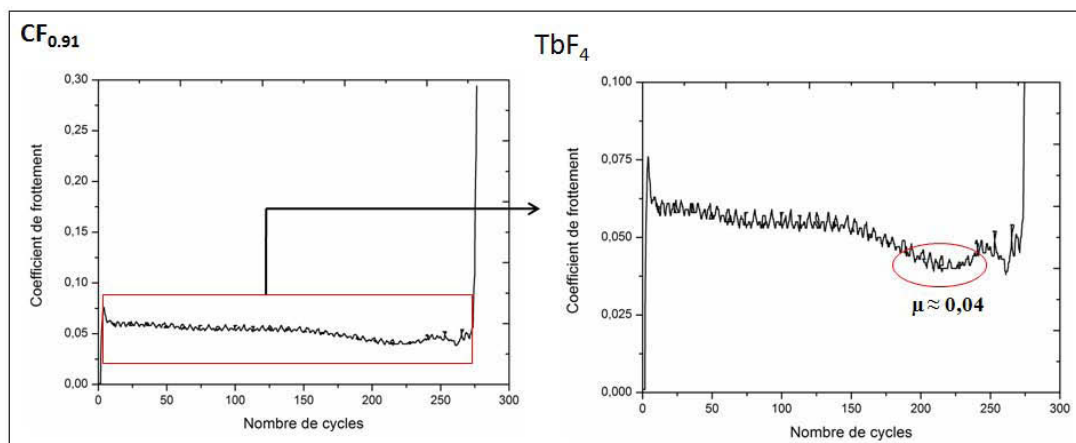


Figure 63 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles des NFCs fluorées par  $\text{TbF}_4$  avec un  $\text{F/C} \approx 0,91$  ; un agrandissement de la courbe de frottement est effectué.

Dans les cas des NFCs fluorées selon la méthode contrôlée, les conclusions sont similaires avec des coefficients de frottement très bas ( $\mu \approx 0,040 \pm 0,002$ ). Le film casse très vite, après environ 250 cycles ; cependant le coefficient de friction intrinsèque est tout de même observé et s'avère beaucoup plus faible que dans le cas d'un test à température ambiante.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux NFC-Flash qui présentent déjà à température ambiante des performances intéressantes, au vu du taux de fluoration dont elles disposent. La Figure 64 présente la courbe de frottement obtenue.

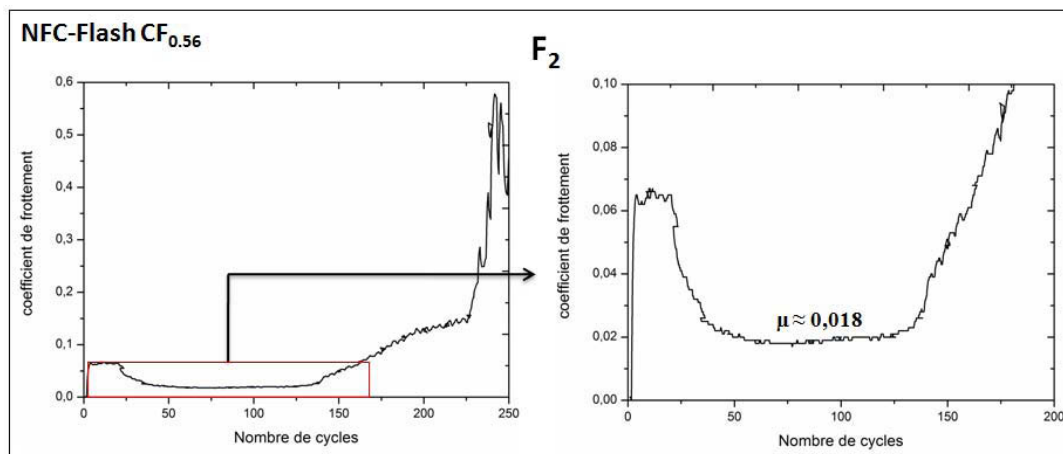


Figure 64 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles des NFC-Flash fluorées par  $\text{F}_2$  avec un  $\text{F/C} = 0,56$  ; un agrandissement de la courbe de frottement est effectué.

Le coefficient de frottement mesuré pour cet échantillon est très bas ( $\mu \approx 0,018 \pm 0,001$ ) et stable sur environ une centaine de cycles. De plus, les résultats sont comparables à ceux obtenus pour les NFCs  $\text{CF}_{0,4}$  fluorées par  $\text{F}_2$  ( $\mu \approx 0,015 \pm 0,002$ ). Ces éléments permettent ainsi de privilégier les NFC-Flash plus stables thermiquement et présentant également des coefficients de frottement très bas.

Pour conclure sur cette étude, les NFCs fluorées selon le mode directe présentent les meilleures propriétés, tant d'un point de vue tribologique que thermique. De plus, les matériaux possèdent des

propriétés de frottement très intéressantes en température, qu'ils soient fluorés avec  $F_2$  ou  $TbF_4$ . Les NFC-Flash optimisées en termes de stabilité thermique, possèdent elles aussi des coefficients de friction bas, de l'ordre de grandeur des NFCs  $CF_{0,4}$ . Ainsi, à ce stade de l'étude, dans des conditions sévères d'utilisation, les NFC-Flash semblent représenter un matériau de choix, stable à haute température et disposant d'un faible coefficient de frottement.

Plutôt que d'interpréter matrice par matrice, nous avons choisi de discuter l'ensemble des résultats tribologiques à la fin du chapitre.

## 2 Effets de la dimensionnalité

Après avoir étudié la stabilité thermique des nanofibres de carbone (structure fermée 1D de tubes emboîtés) et l'influence des méthodes de fluoration sur leurs comportements thermiques, nous nous sommes intéressés au mélange de nanodisques/nanocônes de carbone comme archétype d'une structure ouverte constituée majoritairement de disques empilés. Pour compléter le panel avec des particules sphériques, des noirs de carbone graphitisés ont également été étudiés. Dans un critère de structure ouverte ou fermée, ils possèdent une structure intermédiaire à celle des nanofibres (fermée) et nanodisques de carbone (ouverte).

### 2.1 Présentation des nanodisques /nanocônes de carbone (2D)

Les nanodisques/nanocônes de carbone (NDCs) étudiés sont produits par pyrolyse d'huiles lourdes selon le procédé « Carbon Black & Hydrogen » développé par Kvaerner (CBH) [15]. Le produit carboné brut obtenu est constitué selon le producteur norvégien N-Tec d'un mélange de cônes et de disques de carbone de tailles nanométriques dont la proportion est de 20 et 70% en masse respectivement, les 10% restants étant constitués de carbones amorphes, visibles sur les images MEB de la Figure 65.

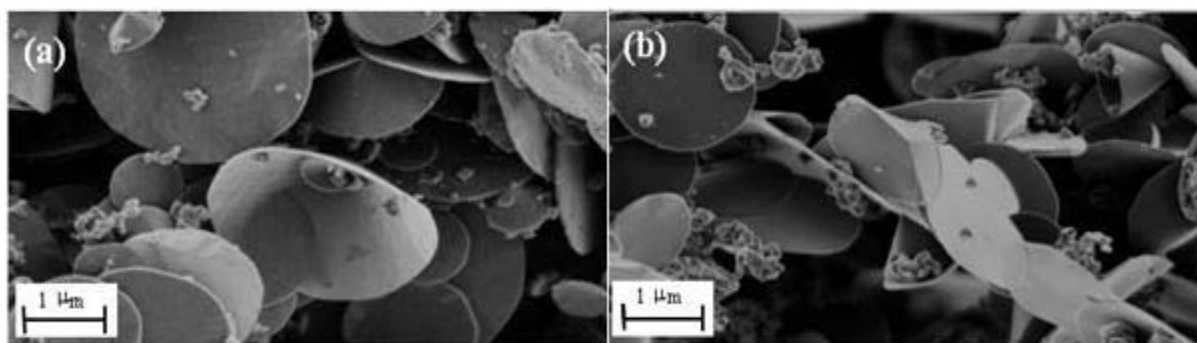


Figure 65 : Images MEB des NDCs (a) et des NDCs traités à 2700 °C (b)

Des impuretés telles le fer (257 ppm), le silicium (85 ppm), le calcium (65 ppm) et l'aluminium (34 ppm) peuvent aussi être présentes. La taille du domaine cristallin, c'est-à-dire la longueur de cohérence selon l'axe  $c$  ( $L_c$ ) déterminée par DRX est d'environ 2 nm, signifiant que les sous produits

obtenus sont peu ordonnés. Un traitement thermique assimilé à un recuit a donc été effectué sous argon à 2700°C. Ce dernier permet d'améliorer le degré de cristallinité du matériau puisque Lc atteint une valeur beaucoup plus élevée de 39 nm. Si le recuit a permis d'augmenter le degré de graphitisation du matériau, il n'a en revanche, selon les données fournies par N-Tec, pas eu d'influence majeure sur sa géométrie. Selon ces statistiques (Figure 66), la distribution en diamètre des nanocônes et nanodisques est assez large, variant de 0,5 à 2,8  $\mu\text{m}$  et de 0,8 à 3,2  $\mu\text{m}$  respectivement. Le diamètre le plus fréquent pour les nanocônes se situe autour d'1  $\mu\text{m}$ , tandis que pour les nanodisques, la distribution s'avère plus dispersée, les diamètres les plus présents étant compris entre 1,0 et 1,6  $\mu\text{m}$ . Les épaisseurs des cônes et des disques varient entre 15 et 65  $\mu\text{m}$  ; toutefois la plus fréquente se situe en moyenne vers 35  $\mu\text{m}$ . Les angles des cônes sont variables (cf. chapitre 1).

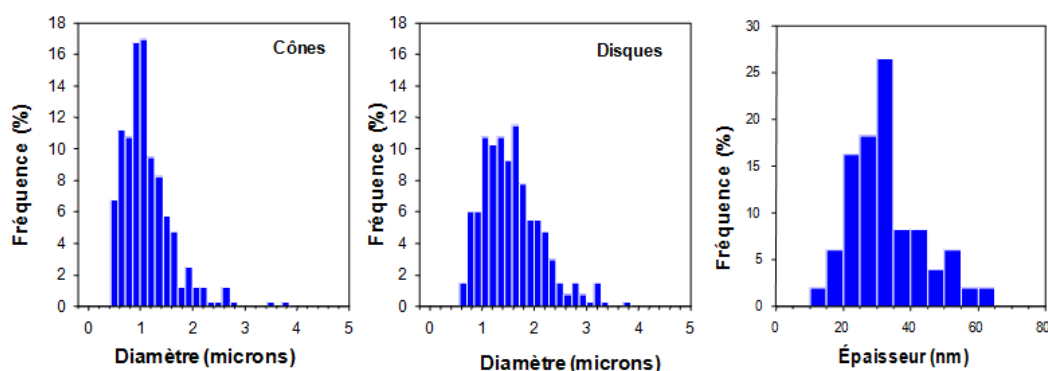


Figure 66 : Distribution statistique des diamètres des cônes et des disques, ainsi que leur épaisseur (données producteur)

Différentes caractérisations complémentaires ont été menées sur ce matériau carboné bidimensionnel, notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et l'analyse thermogravimétrique. La Figure 67 présente le diffractogramme X et le spectre Raman des NDCs.

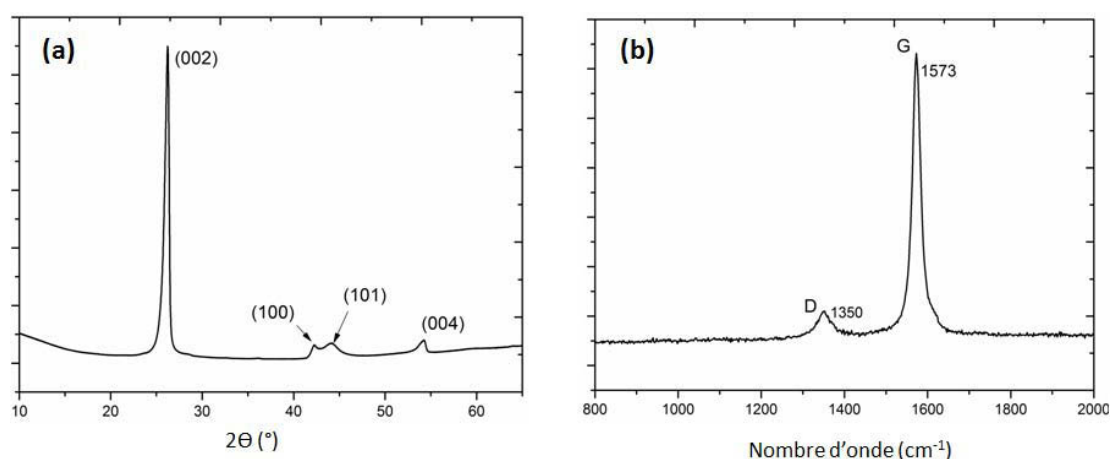


Figure 67 : Diffractogramme X (a) et spectre Raman (b) des NDCs.

Dans un premier temps, l'observation du diffractogramme des rayons X (Figure 67(a)) met en évidence l'organisation cristallographique du matériau. En effet, les principaux pics identifiés correspondent à la structure du graphite. Les raies (002), (100), (101) et (004) sont pointées pour des



valeurs en  $2\theta$  respectives de  $26,4^\circ$  (ce qui correspond à une distance interfeuillets  $d$  de 0,337 nm),  $42,7^\circ$  ( $d = 0,211$  nm),  $44,8^\circ$  (0,202 nm) et  $54,4^\circ$  (0,169 nm). De plus, la spectroscopie Raman (Figure 67(b)) confirme la structure graphitique des nanodisques de carbone du fait d'une faible intensité de la bande D situé à  $1350\text{ cm}^{-1}$  comparativement à celle de la bande G située à  $1573\text{ cm}^{-1}$ , liée à l'importante graphitisation du matériau. Le rapport des intensités intégrées des deux bandes  $I_D/I_G$  vaut environ 0,15 ce qui correspond à une longueur de cohérence dans le plan  $L_a$  de 29 nm.

Dans un second temps la stabilité thermique des NDCs a été étudiée sous air, jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ . Ce matériau très stable ne commence à se décomposer que vers  $570\text{-}580^\circ\text{C}$ . La Figure 68 compare la courbe ATG de cette nanostructure bidimensionnelle à celle des nanofibres de carbone. Le comportement en température des NDCs est beaucoup plus intéressant. En effet, si la perte de masse est très faible ( $\sim 0,3\%$ ) et donc négligeable jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  pour les nanofibres de carbone, elle est quasi nulle pour les NDCs ( $\sim 0,1\%$ ).

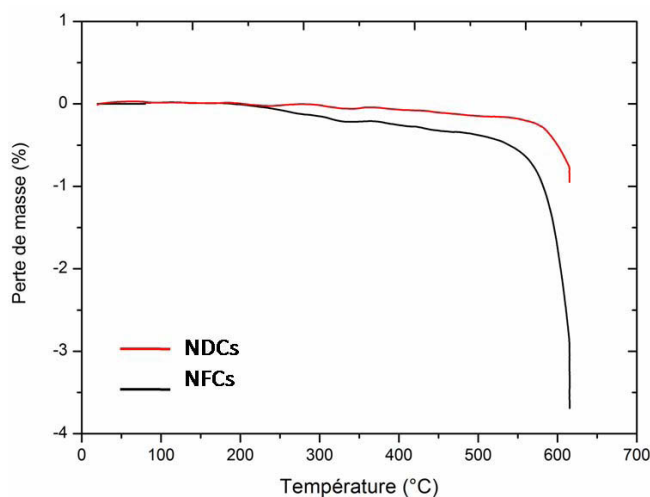


Figure 68 : ATG sous air des NDCs (rouge) comparée à celle des NFCs (noir). Vitesse de chauffe  $2^\circ\text{C.min}^{-1}$

## 2.2 Présentation des noirs de carbone graphitisés (0D)

Les noirs de carbone utilisés pour cette étude constituent une nouvelle classe de nanocarbones du fait d'un traitement thermique effectué après leur synthèse, conduisant ainsi à la formation de noirs de carbone graphitisés notés NCGs. Ces matériaux ont été développés par l'entreprise Superior Graphite, localisée à Chicago dans l'Illinois. La Figure 69 présente des images MET de ce noir de carbone graphitisé [16] qui est un produit commercial fabriqué par décomposition thermique d'hydrocarbures, y compris la détonation, ou par la combustion incomplète de composés hydrogénocarbonés. La graphitisation de ces précurseurs a été effectuée à des températures supérieures à  $2000^\circ\text{C}$  [16].

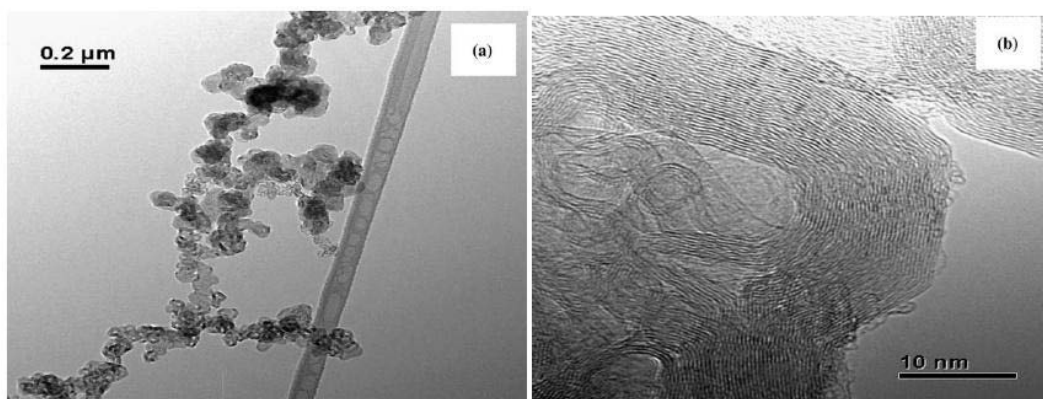


Figure 69 : Image MET des noirs de carbone graphitisés [16]

La Figure 69(a), souligne que ce nanocarbone existe sous forme de structure en chaîne. L'image à plus fort grossissement (Figure 69(b)) illustre parfaitement les différentes couches de graphène constituant les particules, ce qui confirme la structure graphitique du matériau. Selon les données du fournisseur et extraite de la littérature [16], les particules de forme sphérique ont une taille d'environ 40-50 nm, en bon accord avec nos observations. Certaines impuretés peuvent également être présentes comme le fer, le molybdène, le plomb, le zinc, le calcium...mais pour la plupart, en concentrations inférieures à la dizaine de ppm.

La diffraction des rayons X et l'analyse Raman ont été menées sur ce précurseur carboné graphitisé. La Figure 70 ci-dessous présente les résultats obtenus.

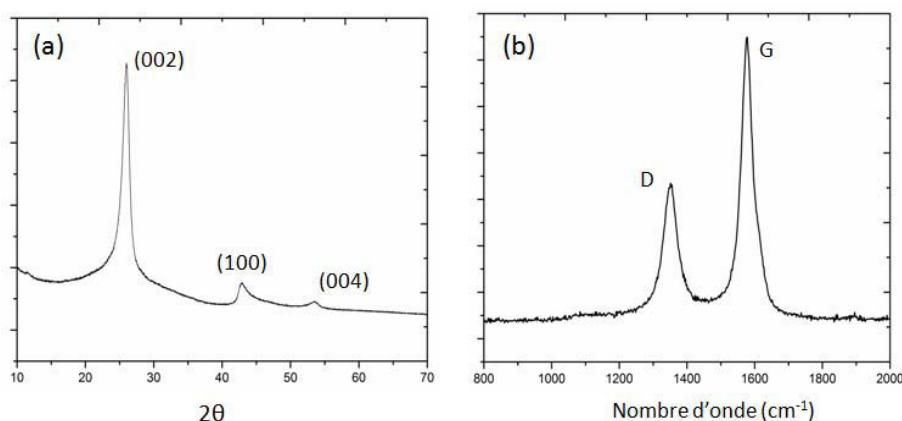


Figure 70 : Diffractogramme X (a) et spectre Raman (b) des noirs de carbone graphitisés

L'effet du recuit à haute température se vérifie à l'aide des données de ces deux méthodes de caractérisation. Sur le diffractogramme des NCGs (Figure 70(a)) le pic le plus intense est situé à une position proche de  $26^\circ$  en  $2\theta$ , attribué au plan (002) du graphite, la distance interfeuillets s'élève donc à 0,34 nm. L'analyse Raman est en accord avec les résultats DRX avec une forte intensité de la bande G, liée à la graphitisation, alors que la bande D caractéristique du désordre présente une plus faible intensité ( $I_D/I_G \approx 0,56$  soit  $L_a \approx 7,8$  nm). Il est intéressant de noter que cette bande dite de désordre possède malgré tout une intensité plus importante que celle relative aux NFCs ou aux NDCs vierges.



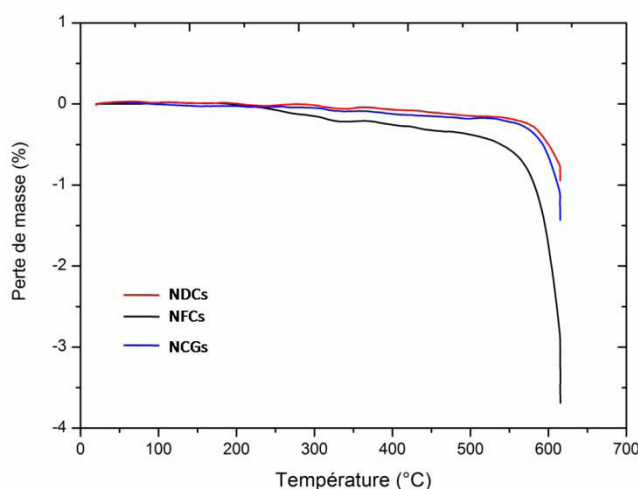
Avant d'aborder la fluoration des divers nano-objets, nous avons récapitulé les propriétés structurales dans le Tableau 10 pour favoriser la comparaison.

**Tableau 10 : Longueurs de cohérence parallèlement et perpendiculairement au plan, La et Lc respectivement.**

NCGs		NFCs		NDCs	
Lc (nm)	La (nm)	Lc (nm)	La (nm)	Lc (nm)	La (nm)
7	8	12	23	43	29

Le classement suivant peut être établi selon l'ordre cristallin croissant : NCGs < NFCs < NDCs.

Pour être complet, la stabilité thermique des NCGs est comparée aux deux autres matériaux.



**Figure 71 : ATG sous air des NFCs (noir) NDCs (rouge) et NCGs (bleu). Vitesse de chauffe 2°C.min<sup>-1</sup>**

Les NCGs présentent une très bonne stabilité thermique sous air. Ils sont comparables au comportement thermique des NDCs.

### 2.3 Synthèses : fluorations directe et contrôlée

Suivant les protocoles établis pour les NFCs, les fluorations des NDCs et des NCGs ont été réalisées selon les deux méthodes étudiées, contrôlée et directe.

Dans le cas d'une fluoration directe, le fluor moléculaire F<sub>2</sub> est utilisé au sein d'un réacteur en nickel. Les étapes de fluoration durent trois heures pour chacune des expériences, et sont précédées et suivies d'un balayage à l'azote. Le balayage réalisé en amont permet d'éliminer l'humidité et l'oxygène résiduel, et celui réalisé en aval de neutraliser les molécules de F<sub>2</sub> n'ayant pas réagi. Pour les NDCs fluorés par cette méthode, deux températures de fluoration T<sub>F</sub> ont été utilisées 480 et 500°C. Ces échantillons sont notés **D-T<sub>F</sub>** (**D**irecte). Les NCGs fluorés par F<sub>2</sub> sont eux notés **M-T<sub>F</sub>** (fluor **M**oléculaire). Plusieurs synthèses ont été réalisées avec des températures de fluoration T<sub>F</sub> comprises entre 380 et 440 °C.

Dans le cas d'une fluoration contrôlée par agent fluorant  $\text{TbF}_4$ , un réacteur de nickel fermé a été employé afin de préserver la quantité de fluor définie produite par la décomposition thermique de  $\text{TbF}_4$ . Deux températures sont fixées: la partie contenant  $\text{TbF}_4$  a été chauffée à  $450^\circ\text{C}$  quelle que soit l'expérience, alors que l'autre partie contenant la matrice carbonée a été chauffée à des températures de réaction comprises entre  $500$  et  $550^\circ\text{C}$  pour les NDCs et  $320$  et  $480^\circ\text{C}$  dans le cas des NCGs. Les NDCs et les NCGs sont respectivement notés C- $T_F$  (Contrôlée) et A- $T_F$  (fluor Atomique).

Le Tableau 11 regroupe l'ensemble des échantillons fluorés par  $\text{F}_2$  et  $\text{TbF}_4$  avec leurs taux de fluoration F/C déterminés par prise de masse et leurs températures de synthèse  $T_F$ .

**Tableau 11 : Liste des échantillons synthétisés de NDCs et NCGs fluorés par  $\text{F}_2$  (respectivement D- $T_F$  et M- $T_F$ ) et par  $\text{TbF}_4$  (respectivement C- $T_F$  et A- $T_F$ )**

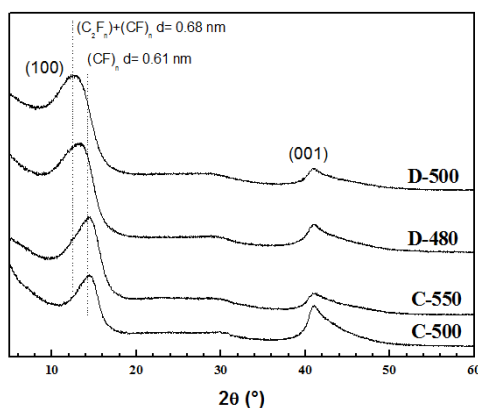
Précurseur	Agent fluorant	Echantillon	$T_F(^{\circ}\text{C})$	F/C
NDCs	$\text{F}_2$	D-480	480	0,78
		D-500	500	0,96
	$\text{TbF}_4$	C-500	500	0,70
		C-550	550	0,95
NCGs	$\text{F}_2$	M-380	380	0,69
		M-410	410	0,78
		M-420	420	0,82
		M-430	430	0,79
		M-440	440	0,81
	$\text{TbF}_4$	A-320	320	0,37
		A-480	480	0,83

## 2.4 Propriétés structurales des NDCs et NCGs fluorés

### 2.4.1 Les nanodisques/nanocônes de carbone fluorés

Les caractérisations réalisées sur les NDCs fluorés par  $\text{F}_2$  et  $\text{TbF}_4$  se sont essentiellement focalisées sur les aspects structuraux avec principalement la diffraction des rayons X et la RMN du solide.

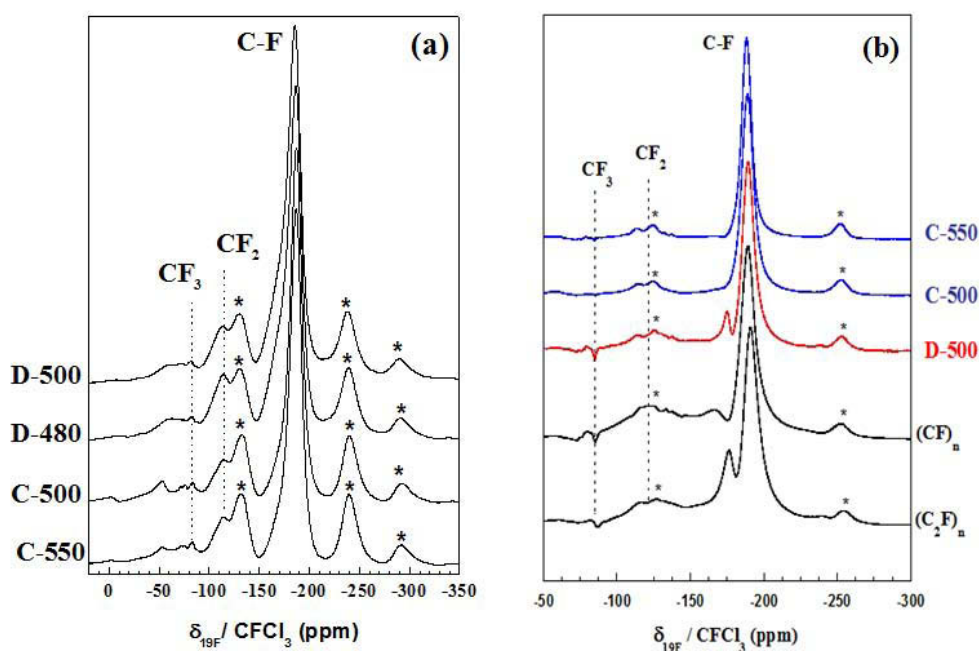
La Figure 72 compare les diffractogrammes X des différents échantillons de NDCs fluorés selon les deux modes de fluoration étudiés.



**Figure 72 : Diffractogrammes X des NDCs fluorés par  $\text{F}_2$  (D-480 et D-500) et par  $\text{TbF}_4$  (C-500 et C-550)**

La fluoration modifie progressivement la structure du matériau en fonction de la température de fluoration  $T_F$ . Le diffractogramme X des CNDs non fluorés (Figure 67(a)) est similaire à celui du graphite avec les principaux pics du réseau graphitique. Lors de la fluoration, une nouvelle phase apparaît avec des pics centrés à des valeurs en  $2\theta$  égales à  $14,8^\circ$  ( $d=0,6$  nm) et  $40,9^\circ$  ( $d=0,22$  nm). Ces pics sont respectivement attribués aux raies (100) et (001), caractéristiques d'une matrice fluorographitique dans un système hexagonal. La distance interfeuillets de 0,60 nm est caractéristique d'une structure de type  $(CF)_n$ . En revanche, un mélange des phases  $(C_2F)_n$  et  $(CF)_n$  est formé pour les échantillons fluorés par  $F_2$ , avec une distance interfeuillets de 0,68 nm. Ce schéma de fluoration est identique à celui de la fluoration des nanofibres.

Pour poursuivre l'étude sur les atomes de carbone non fluorés au sein des échantillons, la RMN MAS du  $^{19}F$  a été réalisée à deux vitesses de rotation : 14 et 30 kHz. Les spectres sont illustrés sur la Figure 73.



**Figure 73 : Spectres MAS RMN  $^{19}F$  des NDCs fluorés à des vitesses de rotation de 14 (a) et 30 (b) kHz ; (\*) marquent les bandes de rotation**

Les spectres des fluorures de graphite covalents des structures  $(C_2F)_n$  et  $(CF)_n$  sont ajoutés pour comparaison. Quel que soit l'échantillon et donc le mode de fluoration utilisé, la principale raie centrée à -190 ppm (Figure 73(a) et (b)) est présente. Cette dernière est caractéristique des liaisons C-F covalentes [2, 17]. De plus, grâce aux enregistrements réalisés avec une grande vitesse de rotation (Figure 73(b)), une seconde raie à -175 ppm peut être observée, et n'est présente que pour l'échantillon D-500 traduisant la présence d'un type structural  $(C_2F)_n$ . La phase  $(C_2F)_n$ , intermédiaire réactionnel, est maintenue dans une large gamme de température pour la fluoration directe, tandis que la phase  $(CF)_n$  est directement formée lors de la fluoration contrôlée par  $TbF_4$ , quelle que soit la

température. Comme pour les nanofibres ceci est dû à la fois à la génération progressive du fluor atomique par décomposition thermique du  $\text{TbF}_4$  et à sa forte réactivité et diffusion.

Les pics situés à -80 et -120 ppm sont respectivement affectés aux groupements  $\text{CF}_3$  et  $\text{CF}_2$  ; leurs intensités sont plus importantes pour les échantillons **D-480** et **D-500** fluorés avec  $\text{F}_2$  à haute température. Le contrôle de la cinétique de fluoration évite l'hyperfluoruration à haute température. Dans le cas d'une fluoration contrôlée, le fluor atomique généré pénètre vers le noyau sans formation de défauts structuraux importants. En outre, l'excès de fluor est évité, contrairement au cas d'une fluoration par flux gazeux moléculaire  $\text{F}_2$ . Il en résulte une diminution des défauts de structure tels que les groupements  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  et les liaisons pendantes qui pourraient avoir une influence sur la stabilité thermique.

La RMN du  $^{13}\text{C}$  confirme la phase structurale formée pendant la fluoration. La Figure 74 présente les spectres.

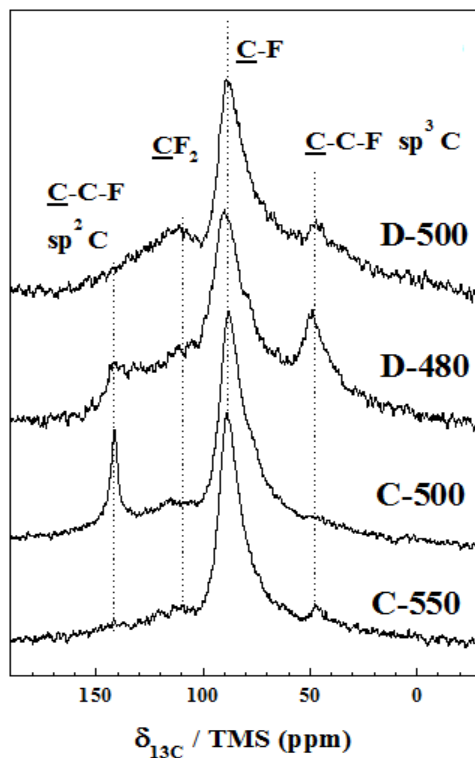


Figure 74 : Spectres MAS RMN  $^{13}\text{C}$  des échantillons NDCs fluorés par  $\text{F}_2$  (**D-480** et **D-500**) et  $\text{TbF}_4$  (**C-500** et **C-550**) avec une vitesse de rotation de 10kHz

Dans la séquence d'empilement de la phase  $(\text{C}_2\text{F})_n$ , à savoir F/C/C/F, la moitié des atomes de carbone sont fluorés. L'autre moitié, également hybridés  $sp^3$ , sont liés uniquement à d'autres atomes de carbone comme dans une structure de type diamant. La raie typique de ces atomes de carbone est observée à 42 ppm et apparaît comme un bon indicateur de la présence de la phase  $(\text{C}_2\text{F})_n$ . Ce pic est observé uniquement pour **D-480** et avec une plus faible intensité pour **D-500**, ce qui est en accord à la

fois avec la RMN du  $^{19}\text{F}$  et la DRX. De plus, une raie commune apparaît à 88 ppm caractéristique de la covalence des liaisons C-F et ce indépendamment de la voie de fluoration utilisée.

### 2.4.2 Les noirs de carbone graphitisés fluorés

Les mêmes caractérisations ont été menées sur les NCGs fluorés. Ainsi, la Figure 75 présente les diffractogrammes X des différents échantillons synthétisés, d'une part par fluoration directe (**M-T<sub>F</sub>** Figure 75(a)) et d'autre part par fluoration contrôlée (**A-T<sub>F</sub>** Figure 75(b)).

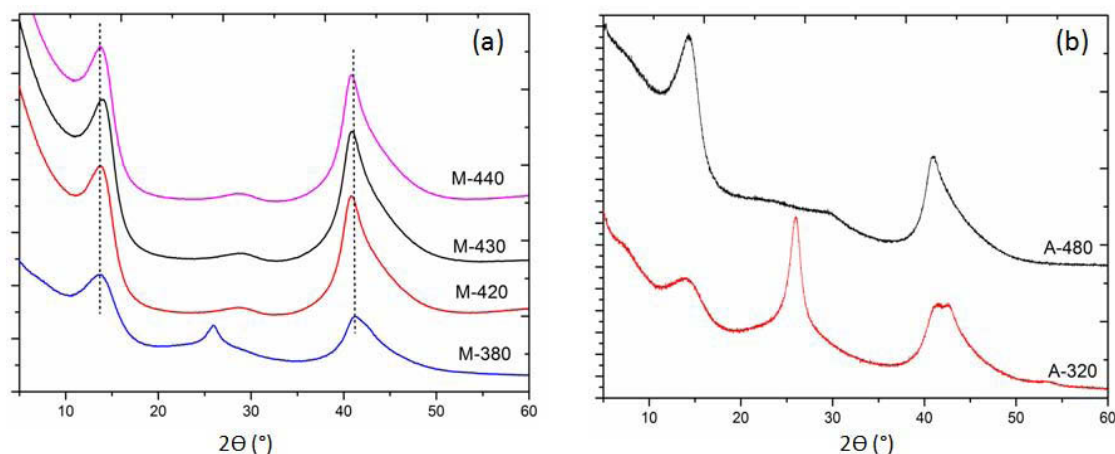


Figure 75 : Diffractogrammes X des NCGs fluorés par F<sub>2</sub> (a) et TbF<sub>4</sub> (b)

Comme dans le cas des NDCs et NFCs fluorés, la fluoration des NCGs modifie la structure du matériau. Elle donne lieu à la formation de deux nouveaux pics centrés autour de 14° ( $d=0,63$  nm) et 41° ( $d=0,22$  nm) respectivement attribués aux raies (100) et (001) caractéristiques d'une matrice fluorographitique de type  $(\text{CF})_n$  dans un système hexagonal. Ces raies sont facilement identifiables quelle que soit la méthode de fluoration utilisée. Dans le cas de l'échantillon A-320 (Figure 75(b)) peu fluoré ( $\text{CF}_{0,37}$ ) le pic centré autour de 26° en  $2\theta$  et attribué au plan (002) du graphite est encore visible sur le diffractogramme X, ce qui est caractéristique de la présence de phases graphitiques non fluorées. La même observation peut être formulée pour l'échantillon M-380 (Figure 75(a)) présentant un taux de fluoration intermédiaire ( $\text{CF}_{0,69}$ ) et disposant donc encore de quelques zones graphitiques non fluorées.

Dans un second temps, la RMN du solide renseigne sur la nature de la liaison C-F, le type structural et les défauts structuraux des matériaux. Les figures suivantes présentent les spectres acquis sur les noyaux  $^{13}\text{C}$  (Figure 76) et  $^{19}\text{F}$  (Figure 77).

Pour les NCGs fluorés par F<sub>2</sub> (Figure 76(a)), la covalence des liaisons C-F est confirmée par la présence du pic centré à 85 ppm/TMS, caractéristique d'une liaison forte entre les atomes de carbone et de fluor. Dans le cas des NCGs fluorés par TbF<sub>4</sub> (Figure 76(b)) cette covalence est marquée par la présence du pic centré autour de 88 ppm/TMS.

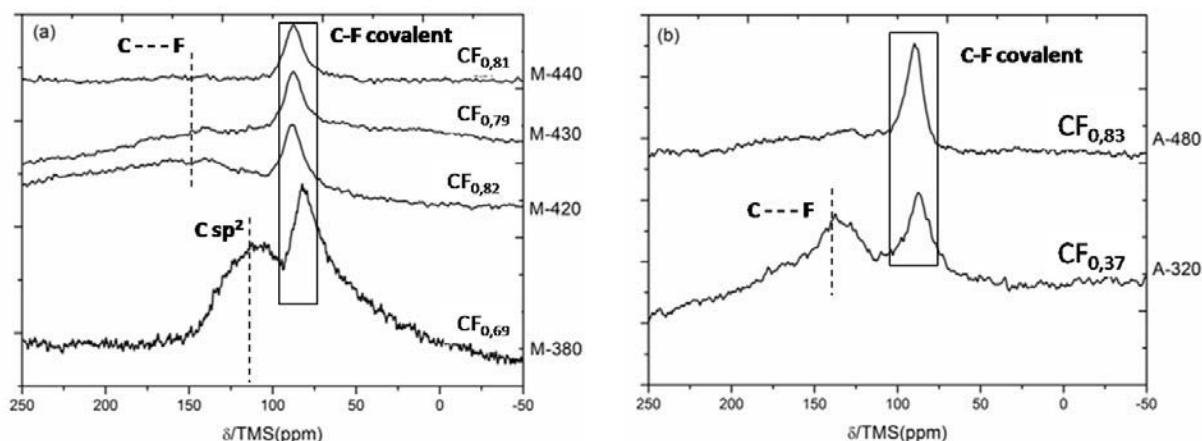


Figure 76 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  MAS (10kHz) des NCGs fluorés par méthode directe (a) et contrôlée (b)

La diminution du pic centré à 120 ppm/TMS entre les échantillons **M-380** et **M-440** confirme l'évolution progressive de la structure carbonée lorsque la température de fluoration  $T_F$ , et donc le taux de fluoration F/C, augmentent. Ce pic est en effet attribué aux atomes de carbone hybridés  $\text{sp}^2$  et sans interaction avec le fluor. Dans le cas d'une fluoruration contrôlée, ce sont en revanche des carbones non-fluorés en faible interaction avec les liaisons C-F voisines qui apparaissent ; ils correspondent à la résonance présente vers 140 ppm (Figure 76(b)). Le même type de résonance est visible pour les échantillons fortement fluorés par  $\text{F}_2$  (Figure 76(a)).

Pour confirmer la covalence des liaisons C-F et identifier les défauts structuraux des différents échantillons, une analyse par RMN du  $^{19}\text{F}$  a été effectuée.

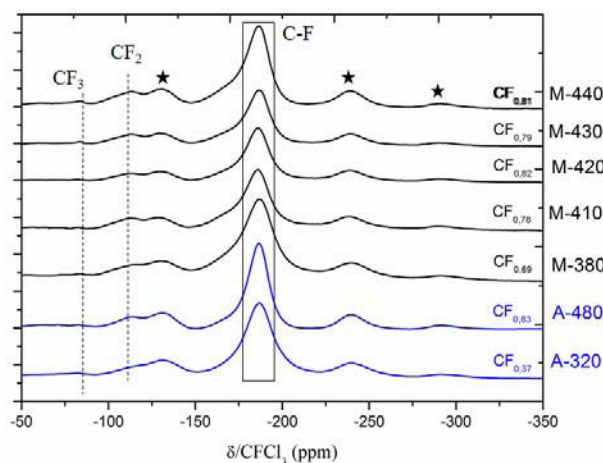


Figure 77 : Spectres MAS RMN  $^{19}\text{F}$  (14kHz) des NCGs fluorés par  $\text{F}_2$  (noir) et  $\text{TbF}_4$  (bleu) ; (\*) marquent les bandes de rotation

Le désordre structural est caractérisé par la présence des groupements  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  ; ils sont respectivement identifiés par les pics centrés autour de -120 et -80 ppm/  $\text{CFCI}_3$  et sont généralement présents en quantités supérieures lors d'une fluoruration par  $\text{F}_2$ , à taux de fluoration similaire.

Quels que soient l'échantillon et le mode de fluoruration, la liaison C-F est covalente. La résonance caractéristique de cette force de liaison apparaît à -190 ppm/ $\text{CFCI}_3$ .

Ainsi l'analyse RMN des NCGs fluorés révèle, de la même façon que pour les NFCs et les NDCs fluorés, une covalence de la liaison C-F, quelle que soit la méthode de fluoration.

## 2.5 Etude de la stabilité thermique sous air

### 2.5.1 Analyses thermogravimétriques

Comme dans le cas des nanofibres de carbone fluorées, la stabilité thermique des NDCs et des NCGs fluorés est étudiée par analyses thermogravimétriques. Comme dans les études ultérieures, la vitesse de chauffe est de  $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$ . Dans cette étude, deux paramètres clés ont été extraits, à savoir  $T_{10}$  qui correspond à la température de perte de masse à 10% et  $T_{\text{C-F}}$  qui indique la température de défluoration (décomposition de la liaison C-F) et marque ainsi le début de l'instabilité du matériau avec l'augmentation de la température.

L'observation de ces deux paramètres permet de mettre en valeur de manière claire et simple les matériaux présentant la meilleure stabilité thermique. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de l'étude réalisée sur les matrices 2D et 0D soient respectivement les NDCs et les NCGs fluorés par  $\text{F}_2$  et  $\text{TbF}_4$ . Dans un second temps, leurs stabilités thermiques seront comparées d'une part à celles des NFCs fluorées par les deux modes de fluoration, mais aussi d'autre part à l'échantillon NFC-Flash optimisé par une méthode de synthèse dérivé de la fluoration directe. Le Tableau 12 liste les différentes matrices fluorées par  $\text{F}_2$  et  $\text{TbF}_4$  choisies pour comparer les stabilités thermiques entre elles et comprendre l'influence du facteur de forme sur les propriétés thermiques. Les conditions opératoires ont été sélectionnées de manière à fournir des taux de fluoration F/C comparables selon les deux modes de fluoration.

**Tableau 12 : Liste des échantillons étudiés ; NDCs, NCGs et NFCs respectivement fluorés par  $\text{F}_2$  et  $\text{TbF}_4$**

Précurseur	Echantillon	$T_{\text{F}}(^{\circ}\text{C})$	F/C
NDCs	D-480	480	0,78
	D-500	500	0,96
	C-500	500	0,70
	C-550	550	0,95
NCGs	M-380	380	0,69
	M-440	440	0,81
	A-320	320	0,37
	A-480	480	0,83
NFCs	F-450	450	0,74
	F-472	472	0,90
	T-480	480	0,70
	T-550	550	0,95
	NFC-Flash	480	0,56

La Figure 78 présente ainsi tout d'abord, l'évolution des paramètres  $T_{\text{C-F}}$  et  $T_{10}$  en fonction du taux de fluoration F/C.



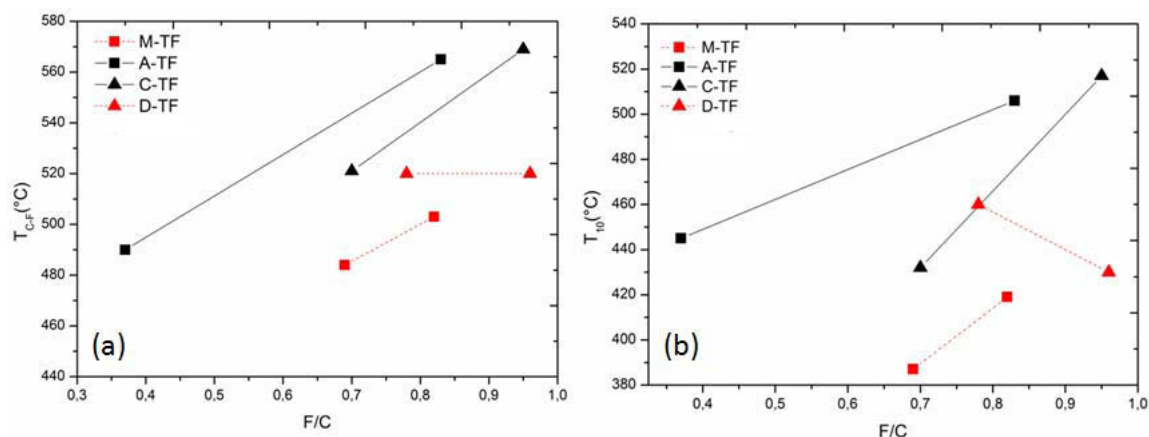


Figure 78 : Evolution de  $T_{C-F}$  (a) et  $T_{10}$  (b) en fonction du taux de fluoration F/C pour les NDCs (▲) et les NCGs (■) fluorés par  $F_2$  (rouge) et  $TbF_4$  (noir).

L'analyse de cette figure suggère plusieurs remarques. En s'intéressant aux NCGs dans un premier temps, il est intéressant de noter que lorsqu'ils sont fluorés par  $TbF_4$ , ils présentent une meilleure stabilité thermique que dans le cas d'une fluoration directe par  $F_2$ . En effet, les échantillons **M-440** et **A-480**, qui possèdent des taux de fluoration comparables, présentent un écart d'environ 60°C entre leurs valeurs  $T_{C-F}$ , et en faveur de l'échantillon **A-480**. Il faut aussi noter que les NCGs fluorés selon la méthode contrôlée présentent généralement, par rapport aux NDCs fluorés, une meilleure stabilité thermique, quelle que soit le mode de fluoration employé. Seuls les NDCs fluorés par  $TbF_4$  et ayant un taux de fluoration très élevé ( $F/C = 0,95$ ) présentent une température de décomposition de la liaison C-F comparable, voire supérieure de quelques degrés. Pour la matrice à deux dimensions, la fluoration contrôlée par  $TbF_4$  génère là aussi des stabilités thermiques plus élevées. Si pour des taux de fluoration très importants, ceci est clairement visible, pour des taux de fluoration plus faibles, (autour de 0,75) la fluoration contrôlée n'est plus aussi avantageuse. L'écart de température entre **C-500** et **D-480** pour le paramètre  $T_{C-F}$  n'est que d'un degré, alors que pour le paramètre  $T_{10}$ , la stabilité thermique de l'échantillon **D-480** fluoré par  $F_2$  est meilleure de 28°C. Néanmoins pour des F/C élevés de l'ordre de 0,9, la fluoration contrôlée est clairement plus favorable pour étendre le domaine de stabilité thermique : entre les échantillons **C-550** et **D-500**, un écart d'environ 90°C est noté entre les deux valeurs de  $T_{10}$  et un écart d'environ 50°C pour les  $T_{C-F}$ .

Pour les NCGs fluorés, la plus haute stabilité thermique est obtenue pour l'échantillon **A-480**, c'est-à-dire fluoré par  $TbF_4$  à 480°C. Le taux de fluoration F/C calculé par prise de masse est relativement élevé car égal à 0,83. Ce matériau fluoré est stable sous air jusqu'à environ 565°C, valeur qui correspond à la température de décomposition de la liaison C-F.

Concernant les NDCs fluorés, la stabilité thermique la plus importante est obtenue pour l'échantillon **C-550**. Il correspond à un échantillon fluoré par  $TbF_4$  à 550°C. Son taux de fluoration élevé, calculé par prise de masse est de 0,95. Il est stable jusqu'à environ 570°C sous air. De plus, il n'a perdu que 10% en masse à 517°C.



La température correspondant à 10% de perte de masse ( $T_{10}$ ) pour les échantillons fluorés par  $F_2$  diminue lorsque le taux de fluoration augmente. Une différence de 30°C est notée entre les échantillons **D-480** et **D-500**. Il est également intéressant de noter que ces deux derniers échantillons présentent la même température de décomposition de la liaison C-F. Ainsi, un taux de fluoration élevé pour les NDCs fluorés par  $F_2$  entraîne une diminution de la température de perte de masse à 10%, donc une décomposition avancée, et ne permet pas d'augmenter la température de décomposition de la liaison C-F. Il n'est donc pas utile pour cette méthode de synthèse, de privilégier des taux de fluoration très élevés.

Après avoir étudié l'influence de la méthode de fluoration sur les nanodisques de carbone et les noirs de carbone graphitisés fluorés, nous avons cherché à comparer, toujours du point de vue de la stabilité thermique, ces deux matrices aux nanofibres de carbone fluorées unidimensionnelles. La Figure 79 expose ainsi l'évolution des paramètres  $T_{C-F}$  et  $T_{10}$  pour l'ensemble des matrices fluorées de la thèse selon les deux modes de fluoration : directe  $F_2$  et contrôlée  $TbF_4$ . Les données pour l'échantillon NFC-Flash représenté par une étoile bleue (Figure 79) sont insérées pour comparaison.

L'observation des différents points caractéristiques des matrices fluorées 0D, 1D et 2D conduit à extraire les matériaux les plus stables thermiquement et à repérer les méthodes de fluoration les plus avantageuses. Nous rappelons ici la notation choisie pour simplifier l'écriture : **F-T<sub>F</sub>** et **T-T<sub>F</sub>** pour les nanofibres, **D-T<sub>F</sub>** et **C-T<sub>F</sub>** pour les disques, **M-T<sub>F</sub>** et **A-T<sub>F</sub>** pour les sphères.

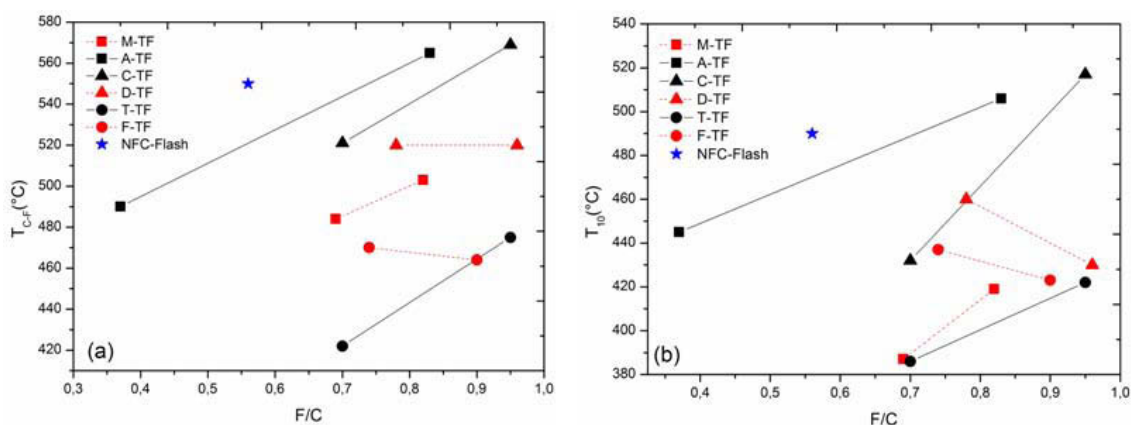


Figure 79 : Evolution de  $T_{C-F}$  (a) et  $T_{10}$  (b) en fonction du taux de fluoration F/C pour les NFCs (●), NDCs (▲) et NCGs (■) fluorés par  $F_2$  (rouge) et  $TbF_4$  (noir)

L'insertion des points représentatifs des nanofibres de carbone fluorées avec des taux de fluoration similaires permet de souligner les stabilités thermiques des NCGs et des NDCs beaucoup plus élevées. En effet, quelle que soit la méthode de fluoration, les matrices 2D et 0D possèdent des stabilités thermiques supérieures à celles des NFCs fluorées. Cette supériorité est d'autant plus marquée pour le paramètre  $T_{C-F}$ . Effectivement, à taux de fluoration comparables et pour la même voie de fluoration, les écarts les plus importants sont observés entre les échantillons **C-500** et **T-480** d'une part et les échantillons **C-550** et **T-550** d'autre part. Ces écarts sont respectivement de 100 et 95°C. La même

remarque peut être attribuée au couple A-480/T-550 qui présente un écart de 90°C entre leurs valeurs  $T_{C-F}$  (Figure 79(a)). Si les écarts sont plus significatifs pour les échantillons fluorés par  $TbF_4$ , les mêmes observations sont valables pour ceux fluorés par  $F_2$ . Toutefois, à l'aide d'un procédé de synthèse optimisé, le « procédé flash », il a été montré précédemment que la stabilité thermique des NFCs peut être grandement améliorée. En effet, des NFCs stables sous air jusqu'à 550°C ( $T_{C-F}$ ) ont été synthétisées. De ce fait, avec une telle température de décomposition de la liaison C-F, les NFCs - Flash constituent un matériau de choix. Elles disposent d'une stabilité thermique supérieure aux NDCs et aux NCGs fluorés pour un taux de fluoration F/C voisin et ce, quel que soit le mode de fluoration. Dans ce cas, le taux de fluoration des NFCs-Flash est de 0,56. Ceci laisse envisager la possibilité d'effectuer d'autres synthèses de NFCs fluorées par le « procédé flash » avec un taux de fluoration plus élevé, afin d'augmenter encore davantage la température de décomposition de la liaison C-F.

Concernant les valeurs des températures de perte de masse à 10%, les plus grandes différences sont là aussi visibles entre les matrices fluorées par  $TbF_4$  notamment entre C-550 et T-550. Les NFCs fluorées par  $TbF_4$ , les échantillons C-500, A-320 et l'ensemble des échantillons fluorés par  $F_2$  présentent des températures de perte de masse à 10% comprises entre 390 et 460°C. Ainsi, la quasi-totalité des carbones fluorés étudiés entament leur décomposition à des températures proches, comprises dans une gamme relativement étroite de valeurs, contrairement à celle du paramètre  $T_{C-F}$ .

Pour conclure sur cette partie, les différents nanocarbones étudiés ont été fluorés selon deux méthodes de fluoration. Au vu de cette étude thermique, la fluoration directe par  $F_2$  est une méthode de fonctionnalisation avantageuse pour les NFCs comparativement à une fluoration par  $TbF_4$ . En revanche, ceci n'est valable ni pour les NDCs ni pour les NCGs, qui présentent tous deux de meilleures stabilités thermiques lorsqu'ils sont fluorés par  $TbF_4$ .

La plus haute stabilité thermique est donc obtenue avec les NFCs fluorées selon le « procédé flash », dérivé de la fluoration directe par  $F_2$ . A l'aide de ce mode de synthèse, les NFCs fluorées sont stables jusqu'à 550°C, ce qui en fait la matrice la plus stable. Viennent ensuite les NDCs et les NCGs fluorés par  $TbF_4$  respectivement stables jusqu'à 570 et 565 °C sous air pour des taux de fluoration élevés (0,8-0,9). Ces deux matrices présentent des comportements thermiques comparables.

Pour comprendre les comportements thermiques qu'induisent les différentes méthodes de fluoration sur une structure ouverte comme les NDCs ou sur une structure plus complexe comme les NCGs, des caractérisations plus approfondies ont été menées. Il s'agit également de pouvoir expliquer les différents mécanismes de fluoration-défluoration et de les comparer à une structure fermée comme celle des NFCs fluorées étudiées précédemment.

### 2.5.2 Caractérisations physico-chimiques des NDCs fluorés

L'étude structurale par RMN du solide sur les noyaux  $^{19}\text{F}$  (Figure 73) et  $^{13}\text{C}$  (Figure 74) a permis de mettre en évidence la formation de liaisons C-F covalentes pour l'ensemble des échantillons, qu'ils aient été fluorés par  $\text{F}_2$  ou  $\text{TbF}_4$ . La nature des liaisons formées entre ces deux atomes ne peut donc pas être invoquée pour expliquer les différences en termes de stabilité thermique. Des études sur la morphologie de surface des NDCs fluorés [18] ont été menées, et permettent ainsi dans un premier temps d'observer les différences en termes de diffusion de fluor dans cette structure ouverte, selon que celui-ci soit moléculaire ou atomique. La Figure 80 présente les images obtenues en microscopie à force atomique (AFM) pour les NDCs fluorés.

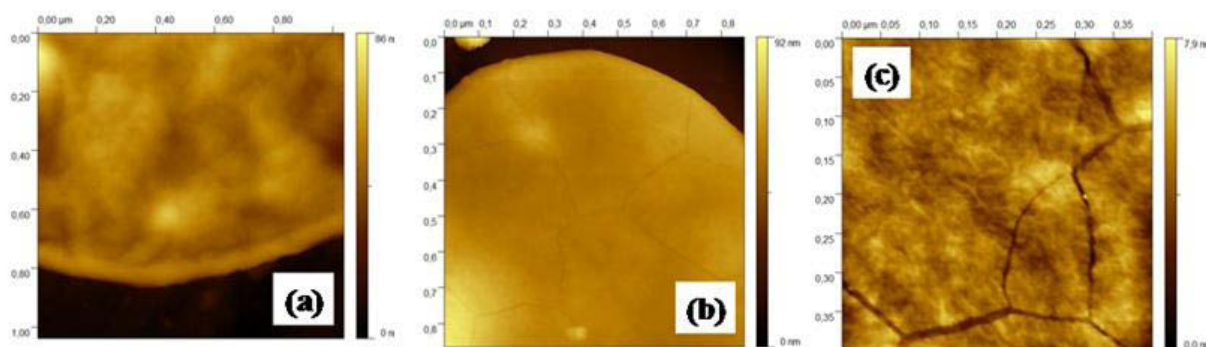


Figure 80 : Images AFM des échantillons D-500 (a) et C-550 (b, c)

Les images soulignent les différences de morphologie de surface. En effet, dans le cas d'une fluoration faisant intervenir du fluor moléculaire  $\text{F}_2$ , l'accommodation des atomes se manifeste par un gonflement plus prononcé sur les bords des disques, clairement visible sur la Figure 80(a). La périphérie des disques semble être une zone de plus forte fluoration, donc plus gonflée. En revanche, dans le cas d'une fluoration contrôlée faisant intervenir du fluor atomique  $\text{F}^*$  (Figure 80 (b) et (c)), la morphologie des disques est différente avec une surface plus lisse et craquelée. L'incorporation des atomes de fluor est plus homogène sur les disques et certainement sur les cônes, conduisant ainsi à un gonflement homogène des matériaux, non localisé sur les bords. Ce gonflement génère des craquelures à la surface des disques de manière à s'adapter à l'expansion volumique associée à ce processus.

Ainsi les études AFM menées permettent de comprendre les deux modes de fluoration étudiés par rapport aux NDCs et à leur structure ouverte. Il s'agit maintenant d'étudier le processus de défluoration, obtenu par un traitement thermique à haute température. Pour cela, les différents résidus d'ATG sont étudiés en microscopie électronique à balayage. Les images obtenues sur les échantillons C-550 et D-500 après ATG sont présentées en Figure 81. Le Schéma 1 associé aux images MEB de la Figure 81 permettra de mieux comprendre le mécanisme de défluoration.

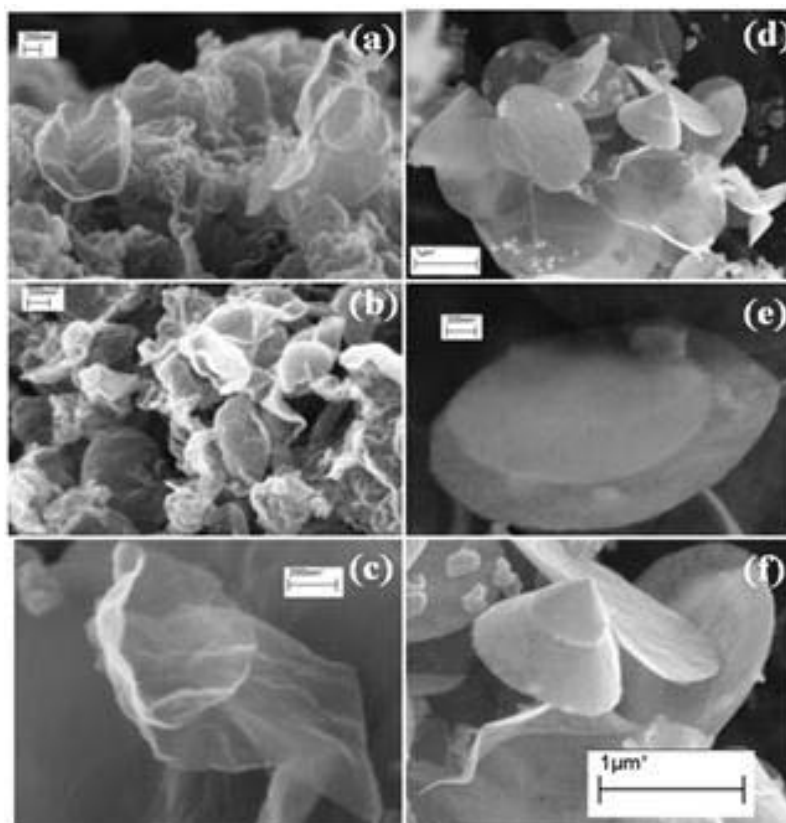


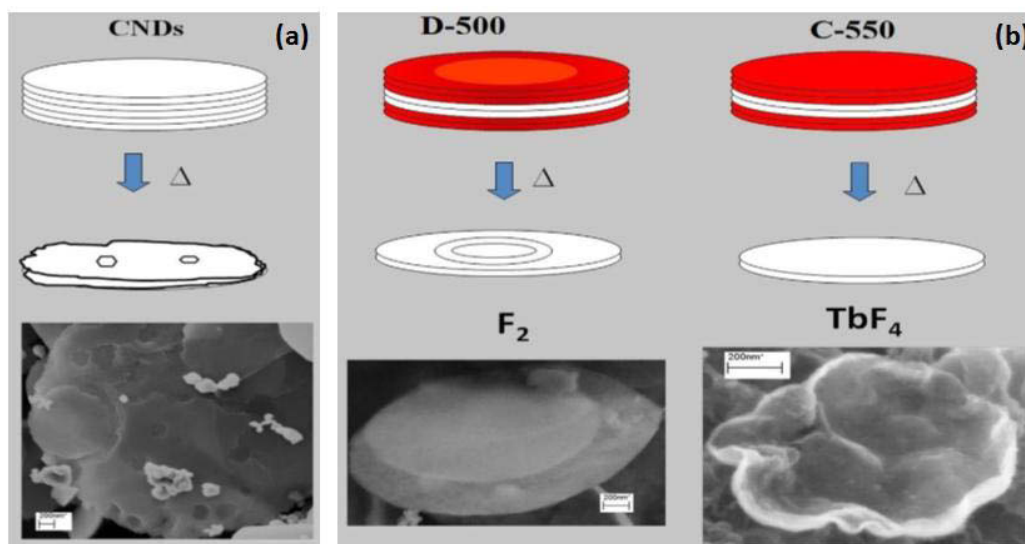
Figure 81 : Images MEB après traitement thermique à 600°C sous air de C-550 (a,b,c) et D-500 (d,e,f)

Les NDCs peuvent être visualisés comme étant un empilement de plusieurs disques. Lors de la fluoration, qu'elle soit réalisée selon une méthode directe ou contrôlée, l'accès du fluor dans la matrice carbonée se réalise principalement par les bords de plan du fait de la structure ouverte, mais aussi dans les défauts de surface telles que des craquelures.

La diffusion du fluor atomique permet une répartition homogène du fluor atomique. Au contraire, la fluoration impliquant  $F_2$  sera plus marquée sur les bords de plan en accord avec les observations en AFM.

Pour comprendre la décomposition thermique, un autre point doit être pris en compte : l'histoire des NDCs incluant la synthèse et le recuit. Lors de la synthèse par craquage d'huiles lourdes, les disques sont formés initialement selon leur diamètre final, puis leur épaisseur croît progressivement. En effet, un broyage cryogénique a produit d'après les travaux de Naess et *al.* une cassure (un clivage) des disques systématiquement proche du disque central [19]. Ceci montre une inhomogénéité structurale entre celui-ci et les disques formés ultérieurement. Le traitement de graphitisation ne semble pas effacer cette inhomogénéité. Le ou les disque(s) central (aux) présente(nt) alors une réactivité moindre vis-à-vis du fluor et l'inhomogénéité initiale se retrouve après fluoration. Par le procédé dit contrôlé ( $F^*$ ), la fluoration est homogène sauf dans le(s) disque(s) central (aux) mieux organisé(s) et moins réactif(s) donc moins fluoré(s). Par fluoration directe, les bords de disques présentent un taux de fluor supérieur, le(s) disque(s) central (aux) étant là aussi moins fluoré(s) (Schéma 1). Ceci conduit après un

traitement thermique à haute température, c'est-à-dire lors du processus de défluoration, à un matériau carboné (formé des disques internes non fluorés) présentant des géométries complètement différentes. Les images MEB de la Figure 81 illustrent clairement ce mécanisme. Pour les NDCs fluorés avec  $F_2$ , les zones fluorées sont pelées, mais pas en totalité sur tous les disques, du fait d'une fluoration hétérogène à certains endroits. Ceci est visible tant sur les disques que sur les cônes (Figure 81 (d), (e), (f)). Ceci n'est pas observé dans le cas des NDCs fluorés par  $TbF_4$  (Figure 81 (a), (b), (c)). Ils présentent après le traitement thermique un aspect de voiles très fins comme ondulés ou recroquevillés sur eux-mêmes. La défluoration provoque un amincissement homogène des disques (et cônes), le disque central jouant le rôle de renfort. Pour une épaisseur critique, les disques se replient sur eux-mêmes comme du papier froissé. La défluoration révèle donc le(s) disque(s) central (aux) moins ou peu fluoré(s) sur lequel (lesquels) le carbone se reconstruit en partie, l'autre partie étant évacuée sous forme de gaz.



**Schéma 1 : Représentations schématiques du processus de fluoration/défluoration par  $F_2$  et  $TbF_4$  pour les NDCs**

L'analyse de ces échantillons en microscopie électronique à transmission conduit aux mêmes conclusions. La Figure 82 présente les images obtenues.

La comparaison des deux échantillons traités thermiquement à  $600^\circ\text{C}$  sous air permet d'observer encore de nombreux disques dans le cas des CNDs fluorés par  $F_2$  et thermiquement défluorés (Figure 82(e)). De petites particules sont également observées, leurs formes sont similaires à celles des CNDs fluorés par  $TbF_4$ .

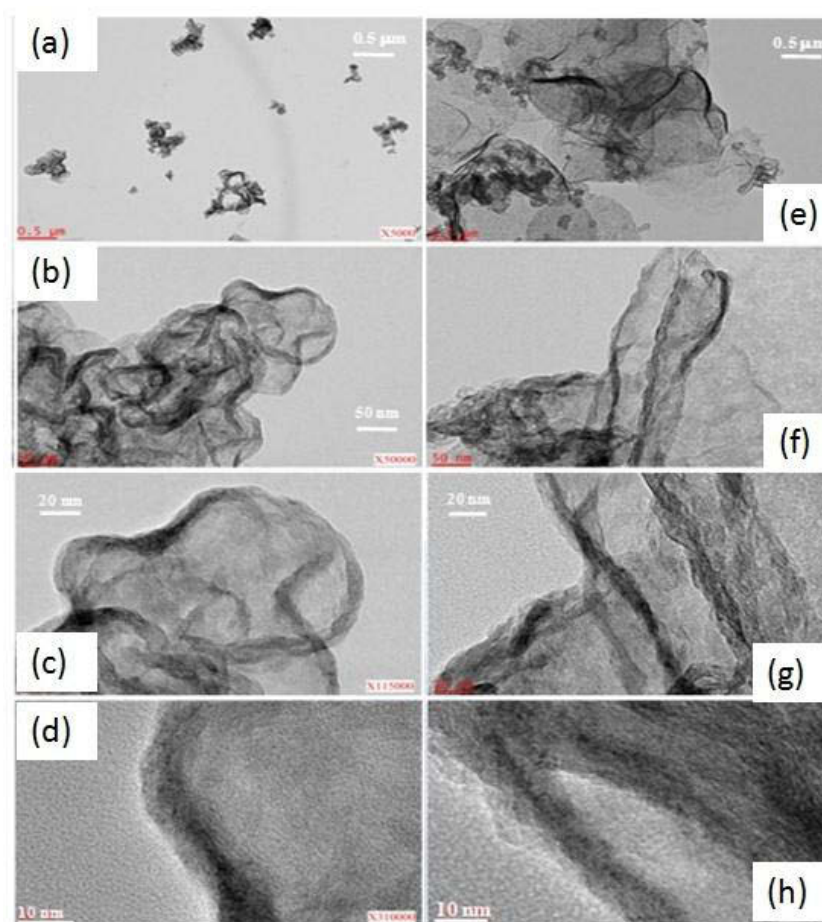


Figure 82 : Images MET de C-550 ( $\text{TbF}_4$ , gauche) et D-500 ( $\text{F}_2$ , droite) traités à  $600^\circ\text{C}$  sous air

A plus fort grossissement, la structure des particules est révélée : elles sont formées de multicouches repliées sur elles-mêmes. Ce phénomène résulte directement du processus de défluoration, dans lequel les différents disques fluorés sont pelés. L'amincissement progressif du matériau aboutit ainsi à l'isolement du (des) disque(s) central (aux) peu ou pas fluoré(s) plus ordonné(s) et graphitisé(s) qui se replie (nt) sur lui (eux)-même(s). Ce processus se produit systématiquement pour les échantillons fluorés par  $\text{TbF}_4$  du type C-550 au cours de la défluoration et ponctuellement pour ceux fluorés par  $\text{F}_2$  comme D-500. Les carbones formés sont désordonnés avec un rapport  $I_D/I_G$  en Raman de 2,0 et 2,3 pour C-550 et D-500 traités, la valeur avant fluoration-défluoration étant de 0,15.

Pour conclure sur cette matrice bidimensionnelle, la plus haute stabilité thermique est obtenue pour l'échantillon C-550, fluoré à  $550^\circ\text{C}$  qui se décompose vers  $570^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{C-F}}$ ) et manifeste ainsi un gain de  $50^\circ\text{C}$  par rapport à une fluoration directe classique. Nous avons montré que les NDCs fluorés disposent d'une meilleure stabilité thermique que les NFCs fluorées quelle que soit la méthode de fluoration. Les différences de tenue thermique entre ces deux nanocarbones fluorés s'expliquent par le mode d'empilement des plans carbonés. Une structure ouverte constituée de disques empilés et de plus renforcée par le disque central initial, permet une défluoration libre par l'évacuation des produits de décomposition. Au contraire, la structure tubulaire fermée des fibres, implique une déstructuration si



les zones fluorées sont réparties dans tout le volume. Cette déstructuration induit une déstabilisation de la matrice fluorocarbonée. Cette différence entre structure ouverte et fermée explique les contradictions initiales puisque la fluoration directe permettait une stabilité accrue pour les fibres, alors que l'inverse est observé pour les disques.

### 2.5.3 Caractérisations physico-chimiques des NCGs fluorés

Dans le cas des NCGs fluorés, ce sont essentiellement les analyses MET effectuées tant sur les échantillons fluorés par  $F_2$  que par  $TbF_4$ , à faible comme à fort taux de fluoration qui permettent de comprendre les mécanismes de fluoration et défluoration sur cette matrice 0D.

La Figure 83 présente les images MET obtenues pour différents échantillons de NCGs fluorés par  $F_2$ .

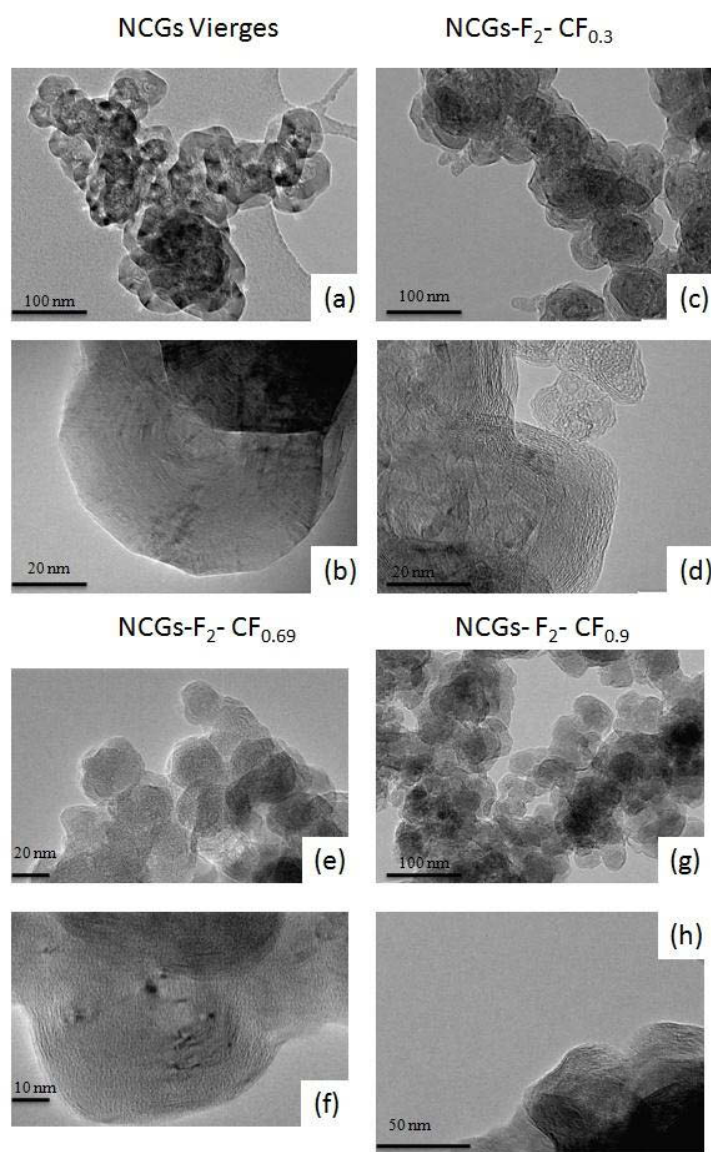


Figure 83 : Images MET des NCGs vierges (a,b) fluorés par  $F_2$  à taux de fluoration faible ( $F/C = 0,30$  c,d), intermédiaire ( $F/C = 0,69$  e,f) et élevé ( $F/C = 0,90$  g,h)

En s'intéressant dans un premier temps aux images MET des NCGs non fluorés (images (a),(b)) la structure graphitique du matériau est clairement visible. L'agrandissement des premiers feuillets visibles en Figure 84 (a) révèlent une distance interfeuillets d'environ 0,34 nm, caractéristique des plans graphitiques. D'un point de vue morphologie, ils présentent un aspect sphérique (Figure 83(a)) ; à plus fort grandissement, des angles sont révélés en périphérie du matériau (Figure 84(b)). Ces zones supposées les plus réactives du fait de la courbure pourront constituer, une fois ouvertes lors du procédé de fluoration, des zones d'accès aux atomes de fluor.

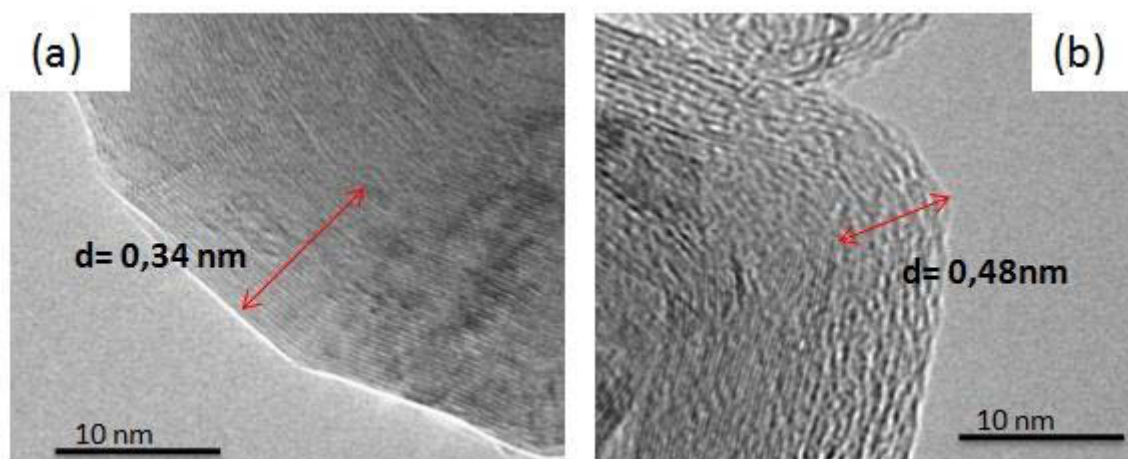


Figure 84 : Images MET des NCGs vierges (a) et fluorés par F<sub>2</sub> CF<sub>0.3</sub> (b) ; les distances interfeuillets sont respectivement de 0,34 nm et 0,48 nm

L'analyse des images présentant les NCGs fluorés indiquent clairement les différences de morphologie. En effet, les premières images enregistrées à faible grossissement (Figure 83 (c), (e), (g)) présentent déjà des matériaux d'aspect gonflés du fait de l'insertion d'atomes de fluor. L'analyse ensuite des premiers plans initialement graphitiques montre bien l'évolution structurale provoquée par la fluoration (Figure 84(b)). Ces derniers sont ondulés et présentent une distance interfeuillets d'environ 0,48 nm caractéristique des plans fluorocarbonés. Plus le taux de fluoration augmente, plus les zones fluorées progressent vers le cœur du matériau. Les parties anguleuses fortement fluorées cèdent peu à peu lorsque le taux de fluoration augmente, créant ainsi une ouverture à l'insertion des atomes de fluor (image (h)). La fluoration semble progresser vers le cœur lorsque F/C augmente. L'accumulation de fluor sur la périphérie des particules conduit à la destruction des plans fluorocarbonés, comme le montre l'image (a) de la Figure 85. Des bouts de plan fluorocarbonés se détachent de la surface (Figure 85(b)).



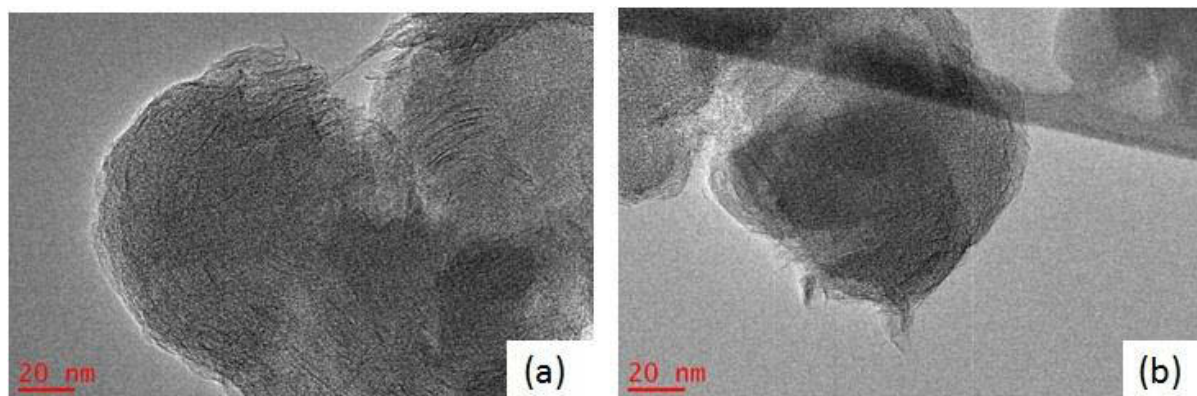


Figure 85 : Image MET des NCGs fluorés par  $F_2$  à fort taux de fluoration ( $F/C = 0,8$ )

Après avoir présenté et discuté les images des NCGs fluorés par  $F_2$ , la Figure 86 montre celles des NCGs fluorés par  $TbF_4$ .

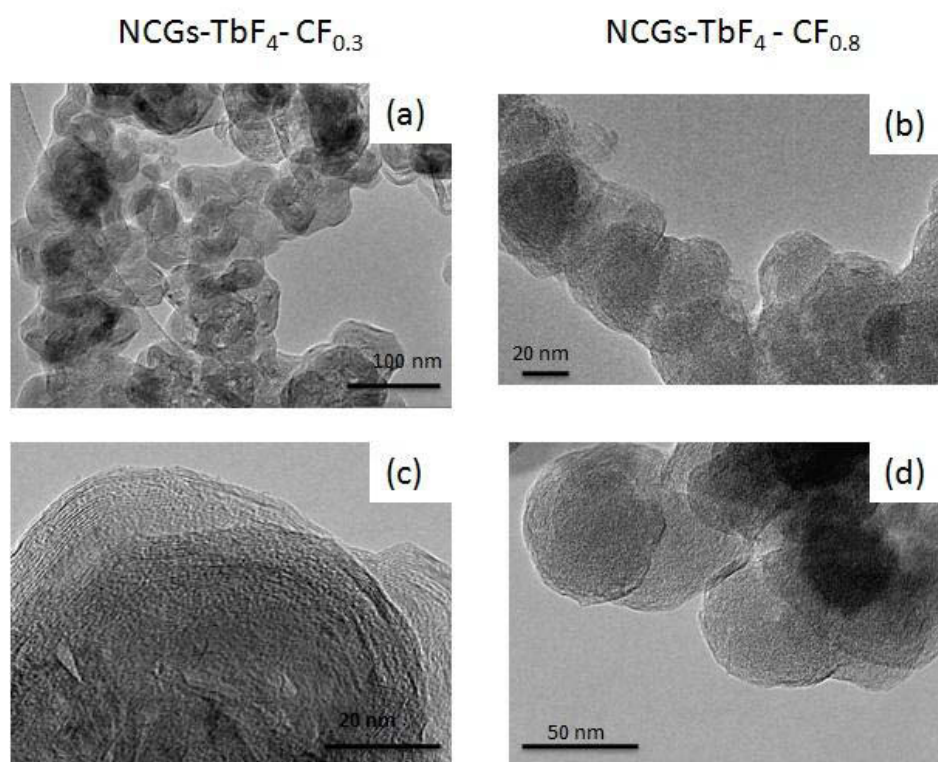


Figure 86 : Images MET des NCGs fluorés par  $TbF_4$  à faible (a,c) et fort (b,d) taux de fluoration

Dans le cas d'une fluoration contrôlée, la diffusion du fluor atomique diffère. En effet, à taux de fluoration similaire ( $F/C = 0,3$ ), la diffusion du fluor concerne davantage de plans carbonés que dans le cas d'une fluoration directe. La comparaison des images (d) de la Figure 83 (NCGs- $F_2$ ) et de la Figure 86 (NCGs- $TbF_4$ ) justifie cette remarque. Pour un taux de fluoration élevé, les particules sont également gonflées comme dans le cas d'une fluoration par  $F_2$ . Les différentes zones fluorées se répartissent de manière homogène au sein du volume des particules (Figure 86(d)).

Contrairement à la fluoration directe, les NCGs fluorés dans ce cas conservent une morphologie sphérique et ne se détruisent pas car ce mode de synthèse n'entraîne pas d'accumulation d'atomes de fluor à un endroit en particulier, et ce même pour un taux de fluoration élevé. Aucun détachement de plans fluorocarbonés n'est observé lorsque la fluoration est menée par  $\text{TbF}_4$ .

Ainsi, ces différences entre les deux modes de fluoration permettent d'expliquer les résultats thermiques plus favorables dans le cas des NCGs fluorés par  $\text{TbF}_4$ . En effet, un fort taux de fluoration obtenu à l'aide d'une fluoration directe conduit, comme le montrent les images de la Figure 85, à la formation de particules fragiles, voire en partie scindées, ou qui commencent à se fractionner du fait d'une accumulation trop importante d'atomes de fluor en périphérie. Dans le cas d'une fluoration contrôlée, le mécanisme de fluoration plus homogène donne lieu à la formation de particules fluorées stables et non ou peu abimées. De ce fait, lors d'un traitement thermique à haute température, les NCGs fluorés par  $\text{F}_2$  davantage fragilisés, se décomposeront plus rapidement, comparativement à ceux fluorés par  $\text{TbF}_4$  avec une même loi de chauffe.

#### 2.5.4 Discussion

L'étude de la stabilité thermique des différentes matrices nanocarbonées fluorées étudiées permet de souligner la forte influence du choix de la méthode de fluoration. En effet, selon le type de structures choisi, une voie et des conditions de fluoration particulières devront être fixées.

Dans le cas d'une structure fermée comme les nanofibres de carbone, une fluoration directe par  $\text{F}_2$  est à privilégier de manière générale. De plus, les plus hautes stabilités thermiques en termes de  $T_{\text{C-F}}$  (température de décomposition de la liaison C-F) sont obtenues pour des taux de fluoration élevés ( $\text{F/C} = 0,8$ ) ce qui correspond à des températures de fluoration  $T_{\text{F}}$  importantes (autour de  $480^\circ\text{C}$ ). La fluoration directe entraîne une nanostructuration des parties fluorées uniquement au niveau des couches externes, contrairement à une fluoration contrôlée qui répartit du fluor atomique au sein du volume entier des NFCs. Or une fluoration externe des tubes permet aux NFCs fluorées après traitement thermique et libération du cœur non fluoré de conserver leur forme tubulaire, le cœur constituant un renfort thermique. Cette géométrie tubulaire est inexistante dans le cas des NFCs fluorées par  $\text{TbF}_4$  après défluoration ; au contraire, les nanofibres sont divisées, ce qui explique les stabilités thermiques moins étendues.

La fluoration directe plus avantageuse pour cette matrice a conduit à l'optimisation d'un procédé de synthèse appelé « procédé flash ». Cette méthode de synthèse dérivée de la fluoration directe classique par  $\text{F}_2$  permet d'augmenter la stabilité thermique des NFCs fluorées de manière significative (environ  $70^\circ\text{C}$ ).

Dans le cas d'une structure ouverte comme les nanodisques/nanocônes de carbone, une fluoration contrôlée par  $\text{TbF}_4$  devient plus avantageuse. Des taux de fluoration élevés sont aussi à privilégier

(F/C=0,9) ce qui correspond à des températures de synthèse  $T_F$  d'environ 550°C. Pour cette matrice bidimensionnelle, une fluoration homogène des disques empilés (tout en conservant un ou plusieurs disque(s) central (aux) non ou peu fluoré(s) car beaucoup plus graphitisé(s) donc moins réactif(s)) permet de conduire par traitement thermique à un pelage complet des disques fluorés. La défluoration entraîne un amincissement progressif de la structure fluorée, grâce au(x) disque(s) central (aux) qui joue(nt) le rôle de renfort. Dans le cas d'une fluoration directe par  $F_2$ , la diffusion inhomogène des atomes de fluor conduit à un taux de fluoration plus important sur les bords des disques. Ainsi, durant le traitement thermique, les parties fluorées sont pelées mais pas en totalité, du fait d'une répartition initiale inhomogène du fluor moléculaire. Ce mécanisme de défluoration est aussi visible pour les cônes.

Les différences entre ces deux types de matrices s'expliquent par une différence de structure. Une structure ouverte comme les NDCs permet de libérer facilement les gaz de décomposition lors du traitement thermique, contrairement à une structure fermée comme les NFCs qui lorsqu'elles disposent de zones fluorées dans tout leur volume (fluoration par  $TbF_4$ ) se déstructurent complètement lors de la défluoration.

Dans le cas d'une structure intermédiaire comme les NCGs, c'est aussi la fluoration contrôlée avec  $TbF_4$  qui doit être privilégiée. Les plus hautes stabilités thermiques sont obtenues pour les échantillons à fort taux de fluoration (F/C = 0,8) synthétisés à des températures de fluoration  $T_F$  de l'ordre de 480°C. Ce mode de fluoration conduit à la formation de particules sphériques fluorées de manière homogène et peu ou pas abimées, contrairement à ce qui est observé dans le cas d'une fluoration directe. La fluoration directe pour les NCGs est comparable à la fluoration directe des NFCs (structure fermée) à faible taux de fluoration du fait d'une nanostructuration des plans externes. En revanche, pour un taux de fluoration plus élevé, les angles de plus forte réactivité cèdent et ouvrent la structure. Les NCGs suivent alors un mécanisme de fluoration comparable à celui des NDCs (structure ouverte).

Ainsi la méthode de fluoration influence la stabilité thermique des nanocarbones fluorés du fait de l'utilisation d'agents fluorants différents de par leur réactivité et leur mode de diffusion.

Après avoir étudié les diverses stabilités thermiques des nanocarbones fluorés, il s'agit maintenant de compléter ces travaux en s'intéressant aux propriétés sous frottement des NDCs et NCGs fluorés. Elles seront étudiées à température ambiante et à 160°C puis comparées aux performances des NFCs fluorées, qui sont tout au long de ce manuscrit notre matériau de référence, car le plus étudié jusqu'alors.

## 2.6 Tests tribologiques des NDCs et NCGs fluorés par $F_2$ et $TbF_4$ sous air, à température ambiante

Comme dans le cas des NFCs fluorées, deux taux de fluoration (déterminés par prise de masse) ont été étudiés pour chacune des deux matrices nanocarbonées fluorées par  $F_2$  et  $TbF_4$ . Le Tableau 13 liste les échantillons testés.

Tableau 13 : Liste des échantillons de NDCs et NCGs fluorés par  $F_2$  et  $TbF_4$  et testés en frottement

Agent fluorant	NDCs	NCGs
$F_2$	$CF_{0,14}$	$CF_{0,13}$
	$CF_{0,78}$	$CF_{0,9}$
$TbF_4$	$CF_{0,4}$	$CF_{0,2}$
	$CF_{0,82}$	$CF_{0,8}$

Les paramètres fixés pour ces tests sont identiques à ceux utilisés pour les NFCs fluorées. La Figure 87 présente dans un premier temps les courbes de frottement obtenues pour les échantillons fluorés par méthode directe avec  $F_2$ .

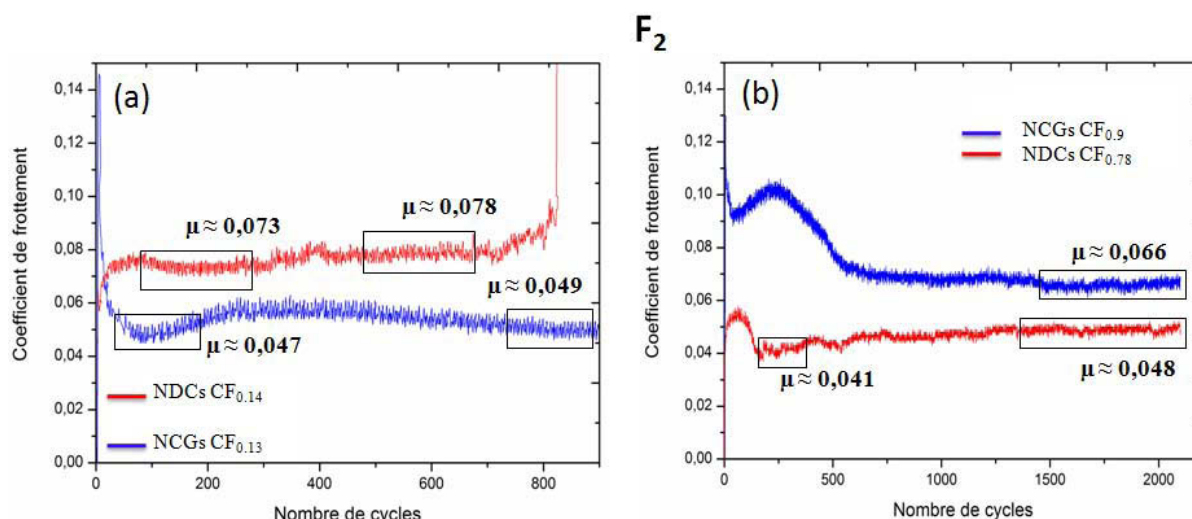
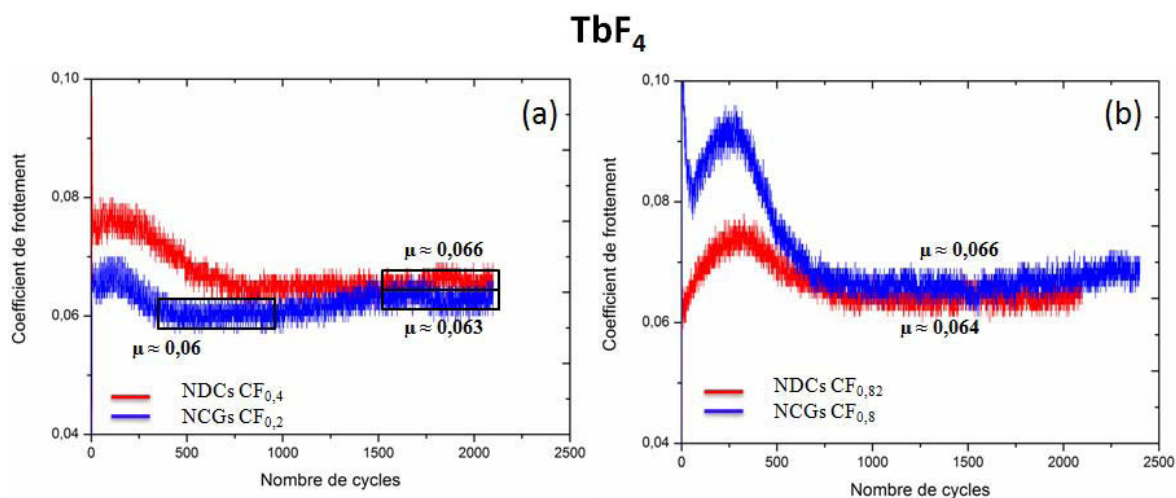


Figure 87 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NDCs et NCGs fluorés par  $F_2$  à faible (a) et fort (b) taux de fluoration.

Les différents nanocarbones fluorés ne présentent pas le même comportement tribologique selon le taux de fluoration. En effet, à faible taux de fluoration (Figure 87(a)), les coefficients de frottement les plus bas sont mesurés pour les NCGs ( $F/C = 0,13$ ) avec  $\mu \approx 0,049 \pm 0,005$  sur environ 800 cycles. A taux de fluoration similaire ( $F/C = 0,14$ ), les NDCs présentent un coefficient de frottement plus élevé avec  $\mu \approx 0,078 \pm 0,002$  sur 700 cycles environ. En revanche, pour des taux de fluoration plus élevés (Figure 87(b)), ce sont les NDCs qui possèdent les coefficients de frottement les plus intéressants avec  $\mu \approx 0,048 \pm 0,002$ . Ils présentent des comportements sous frottement similaires aux NCGs  $CF_{0,13}$ . Les NCGs  $CF_{0,9}$  possèdent également un bon coefficient de friction, mais tout de même supérieur à celui des NDCs  $CF_{0,78}$ . En effet, il se stabilise autour de  $\mu \approx 0,066 \pm 0,001$  sur 2000 cycles. Il est intéressant

de noter que ces deux échantillons à fort taux de fluoration présentent tous deux une période d'induction en début de cyclage, permettant de former et stabiliser le tribofilme. Cette période de fluctuations s'étend parfois sur plusieurs centaines de cycles mais se produit avec des coefficients de frottement faibles. Lors des premiers cycles, les valeurs décroissent pour les NCGs alors qu'elles augmentent pour les NDCs (Figure 87). Ceci est une première indication que le facteur de forme et les dimensions des nano-objets peuvent influencer la mise en place et la consolidation du tribofilme.

La Figure 88 présente les courbes de frottement obtenues pour les échantillons fluorés par  $TbF_4$ . Nous ne discuterons les coefficients de friction stabilisés qu'après consolidation du tribofilme.



**Figure 88 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NDCs et NCGs fluorés par  $TbF_4$  à faible (a) et fort (b) taux de fluoration**

Dans ce cas de figure, les observations sont similaires à celles formulées pour les échantillons fluorés par  $F_2$ . En effet, à faible taux de fluoration, les NCGs disposent des plus faibles coefficients de frottement ( $\mu \approx 0,060 \pm 0,001$ ) alors qu'à taux de fluoration plus élevé, les NDCs deviennent plus performants ( $\mu \approx 0,064 \pm 0,005$ ). Dans les deux cas, des périodes d'induction sont observées, et restent plus longues à fort taux de fluoration, ce qui pourrait correspondre à une évolution structurale du matériau. Cependant, après la formation du tribofilme, le coefficient de frottement demeure stable sur plusieurs centaines de cycles.

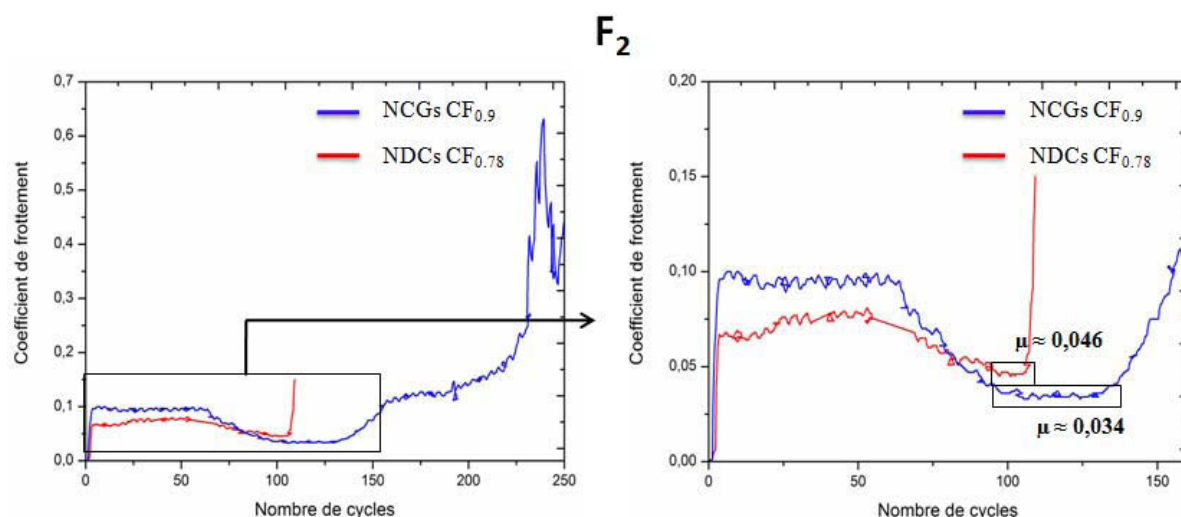
Il est intéressant de noter qu'avec une fluoration contrôlée, les écarts entre les différents coefficients de frottement sont peu importants. De façon générale, ils sont compris entre  $0,060$  et  $0,066 \pm 0,003$  toutes méthodes et tous taux de fluoration confondus. Dans le cas d'une fluoration directe, les coefficients de friction oscillent dans une gamme de valeurs comprises entre  $0,041 \pm 0,001$  et  $0,078 \pm 0,002$ .

Après avoir étudié le comportement des échantillons à température ambiante, la même étude a été menée à  $160^\circ\text{C}$ .

## 2.7 Tests tribologiques des NDCs et NCGs fluorés par $F_2$ et $TbF_4$ sous air, à haute température (160°C)

Comme l'étude menée à 160°C pour les NFCs fluorées, il s'avère que pour certains échantillons, la mise en forme d'un film de poudre lubrifiante suffisamment adhérent n'a pu être réalisée. Ceci est notamment valable pour les NDCs et NCGs fluorés par  $F_2$  et présentant un faible taux de fluoration. Nous présenterons donc dans un premier temps les courbes de frottement obtenues pour ces échantillons fluorés par voie directe et possédant un fort taux de fluoration. Dans un deuxième temps, les résultats obtenus pour les échantillons fluorés par fluoration contrôlée à faible et fort taux de fluoration seront discutés.

La Figure 89 présente ainsi les courbes de frottement à 160°C des échantillons fluorés par  $F_2$  et à fort taux de fluoration.



**Figure 89 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NDCs et NCGs fluorés par  $F_2$  à fort taux de fluoration à 160°C ; un agrandissement est effectué pour les deux courbes.**

Les coefficients de friction mesurés à 160°C sont de façon générale très faibles, quelle que soit la matrice carbonée fluorée étudiée. En effet ceux-ci sont compris entre  $0,034 \pm 0,002$  et  $0,046 \pm 0,001$ .

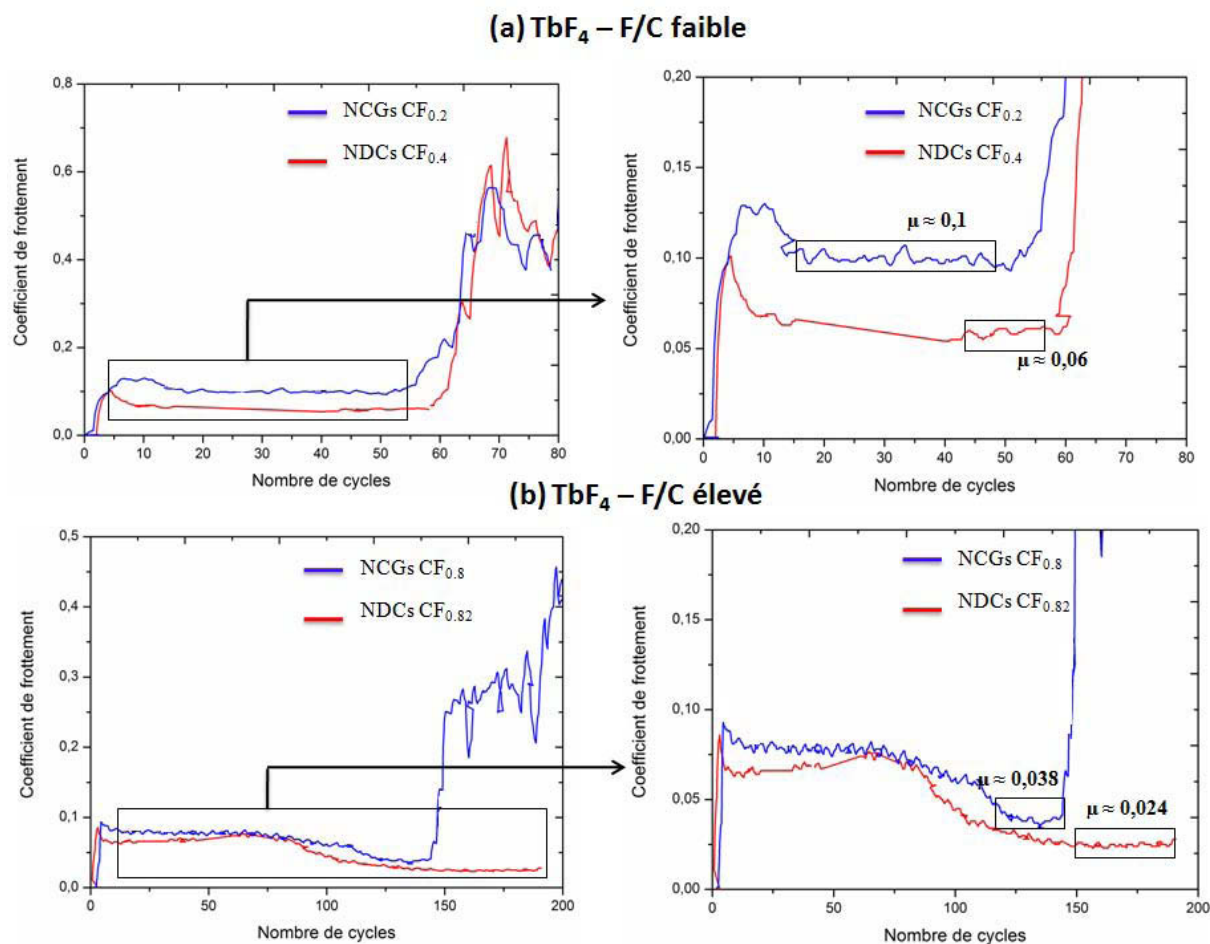
La comparaison de ces courbes de frottement avec celles obtenues à température ambiante (Figure 87) montrent que les performances tribologiques des NCGs fluorés par  $F_2$  s'améliorent à haute température. En effet, à température ambiante, le coefficient de frottement  $\mu$  est égal à  $0,066 \pm 0,002$  alors qu'à 160°C, il atteint  $0,034 \pm 0,002$  (Figure 89). Néanmoins, dans le cas des tests en température, le tribofilm formé se rompt très rapidement comme dans le cas des NFCs fluorées. Toutefois, sur la centaine de cycles effectuée, la diminution progressive du coefficient de frottement est clairement visible au cours du cyclage. Il débute à  $\mu \approx 0,090 \pm 0,002$  sur plusieurs dizaines de cycles puis diminue lentement jusqu'à atteindre  $0,034 \pm 0,002$ . Le film peu résistant se détruit après une stabilisation sur



quelques dizaines de cycles de ce coefficient de frottement. La période d'induction visible à température ambiante est toujours présente à haute température, mais elle aboutit dans ce second cas à un coefficient de frottement plus faible.

Dans le cas des NDCs, le comportement sous frottement de ce matériau à 160°C est également similaire à celui observé à température ambiante. Cependant le film en température casse très vite et le coefficient intrinsèque des NDCs fluorés n'est visible que sur quelques dizaines de cycles. Celui-ci est très proche de celui obtenu à température ambiante et stable sur plusieurs centaines de cycles ( $\mu \approx 0,046 \pm 0,001$ ).

Après avoir étudié les performances tribologiques des NDCs et NCGs fluorés par  $F_2$ , intéressons nous à ceux fluorés par  $TbF_4$  et disposant d'un taux de fluoration faible et élevé.



**Figure 90 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NDCs et NCGs fluorés par  $TbF_4$  à faible (a) et fort (b) taux de fluoration ; un agrandissement est effectué dans les deux cas.**

L'analyse de cette figure permet de mettre en évidence les matériaux fluorés par  $TbF_4$  présentant les meilleures performances tribologiques en température. Les divers agrandissements des courbes de frottement soulignent davantage les différences entre les échantillons. Ainsi, il est clairement visible que les taux de fluoration les plus élevés (Figure 90(b)) présentent les meilleurs comportements sous

frottement, et ce quelle que soit la matrice. L'exemple des NCGs fluorés est le plus parlant ; à faible taux de fluoration ( $F/C = 0,2$ ) le coefficient de friction  $\mu$  est de l'ordre de  $0,100 \pm 0,001$  alors qu'à quantité de fluor plus élevée ( $F/C = 0,8$ ) celui-ci diminue jusqu'à  $0,038 \pm 0,001$ . Dans le cas des NDCs, les coefficients de frottement à faible et fort taux de fluoration sont respectivement de  $0,060 \pm 0,006$  et  $0,024 \pm 0,001$ . Il faut tout de même souligner que ces valeurs restent très faibles et indiquent donc dans tous les cas d'excellents lubrifiants solides.

Si ces deux matrices nanocarbonées et fluorées sont comparées entre elles, les NDCs présentent les meilleures performances tribologiques quel que soit le taux de fluoration, lorsque la méthode de fluoration utilisée est la fluoration contrôlée par  $TbF_4$ . Lorsque la fluoration est directe, ce sont les NCGs qui possèdent les plus bas coefficients de frottement.

En comparant maintenant les résultats de cette étude à haute température à celle réalisée à température ambiante (Figure 88), quelques remarques peuvent être faites sur les deux matrices.

Dans le cas des NDCs, à faible taux de fluoration ( $F/C = 0,4$ ) il n'y a pas de différences majeures en termes de coefficients de frottement ; celui-ci est environ égal à  $0,060 \pm 0,006$ . A taux de fluoration plus élevé ( $F/C = 0,82$ ) les performances du matériau à haute température sont grandement améliorées. En effet, un coefficient  $\mu$  égal à  $0,064 \pm 0,005$  est mesuré à température ambiante et celui-ci diminue considérablement à  $160^\circ C$  car une valeur de  $0,024 \pm 0,001$  est obtenue.

Dans le cas des NCGs, les conclusions diffèrent en partie. A faible taux de fluoration ( $F/C = 0,2$ ) les performances tribologiques sont meilleures à température ambiante ( $\mu \approx 0,060 \pm 0,001$  pour  $\mu \approx 0,100 \pm 0,001$  à  $160^\circ C$ ). En revanche, à taux de fluoration plus élevé ( $F/C = 0,8$ ) les résultats sont plus intéressants à haute température. Un coefficient de friction de  $0,038 \pm 0,001$  est mesuré à cette température, contre  $0,066 \pm 0,003$  à température ambiante.

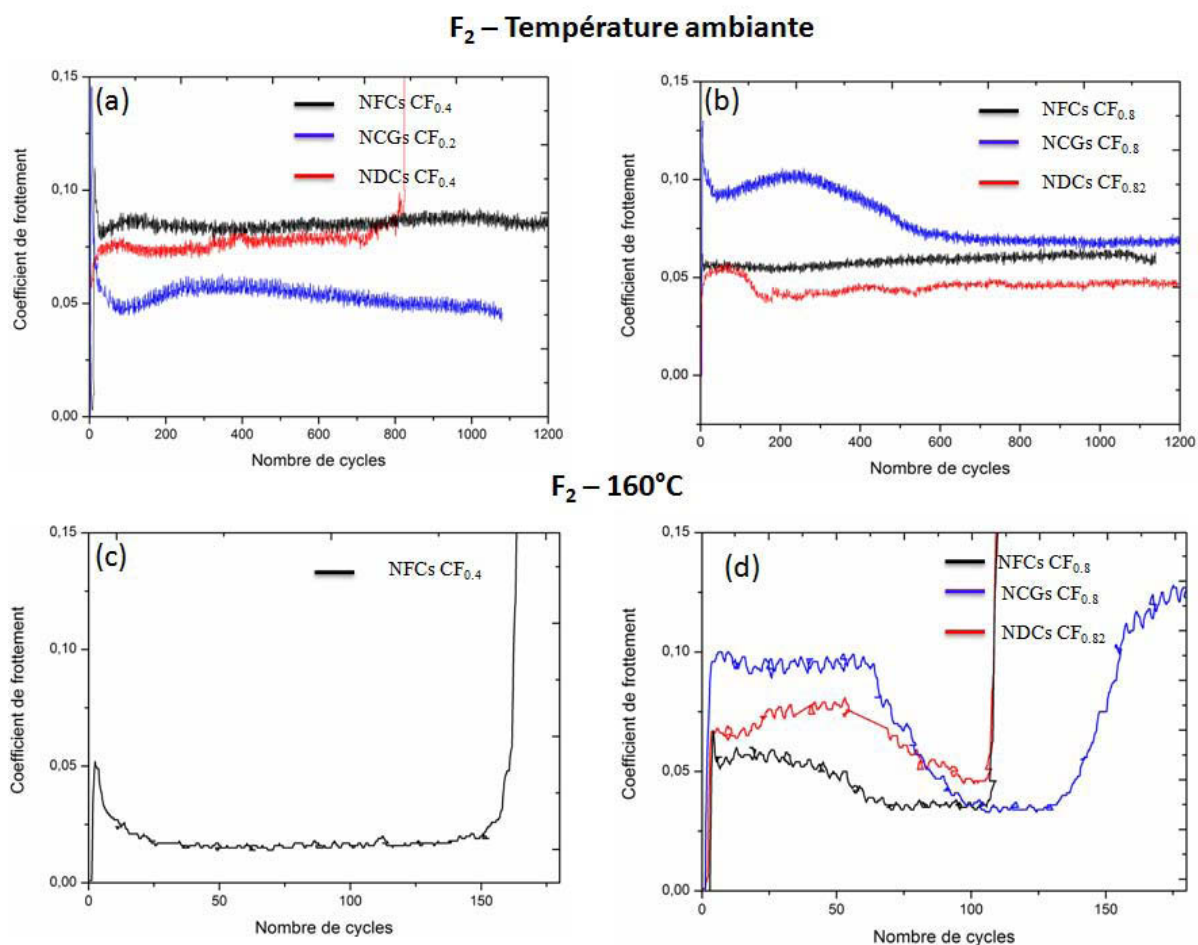
Il s'agit maintenant de pouvoir comparer tous ces résultats à ceux des NFCs fluorées par  $F_2$  et  $TbF_4$ , à température ambiante mais également à  $160^\circ C$  lorsque cela est possible. La partie « discussion » qui suit exposera ainsi les principales performances tribologiques des matériaux et permettra notamment d'évaluer l'influence du facteur de forme sur les propriétés de frottement.

## **2.8 Comparaison générale et discussion**

Dans un premier temps, la Figure 91 présente les courbes de frottement des trois matrices fluorées par  $F_2$  à faible et fort taux de fluoration, d'une part à température ambiante, et d'autre part en température ( $160^\circ C$ ).

Dans le cas des tests effectués sur les matrices fluorées à faible taux de fluoration et à haute température, seule la courbe de frottement des NFCs fluorées  $CF_{0,4}$  est représentée, faute de résultats pour les autres matériaux, comme expliqué auparavant.





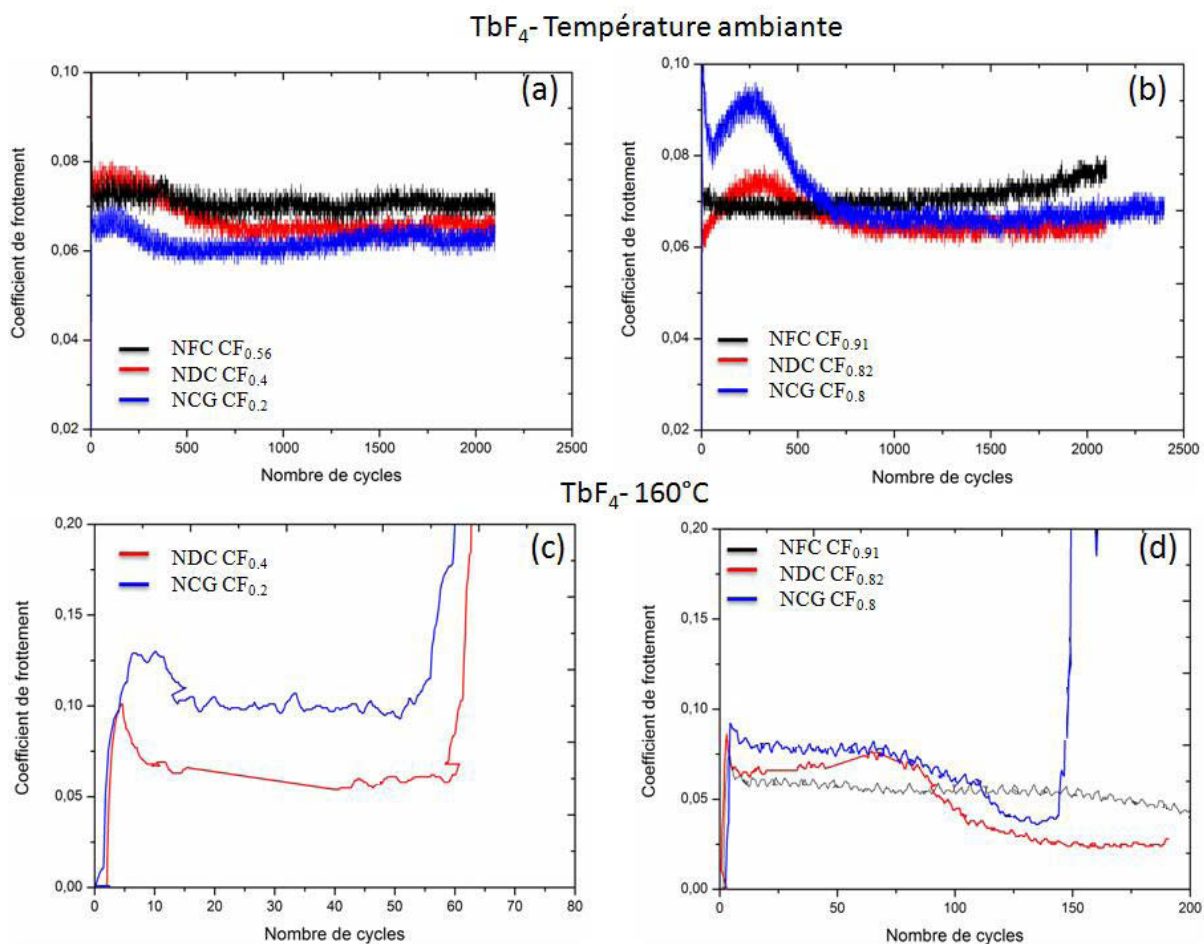
**Figure 91 : Evolution des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NFCs, NDCs et NCGs fluorés par F<sub>2</sub> à faible (a,c) et fort (b,d) taux de fluoration à température ambiante et 160°C**

Cette figure permet ainsi de comparer les performances tribologiques des trois matrices fluorées par F<sub>2</sub> entre elles, mais aussi par rapport aux conditions de test (température ambiante ou 160°C).

A température ambiante, les figures (a) et (b) mettent en évidence les meilleurs matériaux. A faible taux de fluoration, les NCGs CF<sub>0,2</sub> se démarquent alors que dans le cas d'un taux de fluoration plus important, les NDCs CF<sub>0,82</sub> présentent les performances les plus intéressantes. Les NFCs exposent leurs meilleures performances pour un taux de fluoration élevé (CF<sub>0,8</sub>). Les figures (c) et (d) permettent alors de comparer les courbes de frottement à 160°C. Cette comparaison est notamment possible ici pour des taux de fluoration élevés. Dans ces conditions, la Figure 91(d) indique clairement les meilleurs comportements sous frottement, à savoir pour les NFCs CF<sub>0,8</sub> et pour les NCGs CF<sub>0,8</sub> qui possèdent un coefficient de frottement  $\mu$  égal à  $0,030 \pm 0,001$ . Il est intéressant de remarquer que les divers matériaux étudiés ne se comportent pas de la même façon selon qu'ils soient testés à température ambiante ou à haute température. De plus, il est également intéressant de noter que les NFCs CF<sub>0,4</sub> (Figure 91(c)) présentent un coefficient de frottement très bas à 160°C ( $\mu \approx 0,015 \pm 0,002$ ), qui est de ce fait inférieur à celui des NFCs CF<sub>0,8</sub> alors qu'elles présentaient à température

ambiante de bonnes propriétés tribologiques ( $\mu \approx 0,085 \pm 0,002$ ), mais pas les meilleures comparativement à celles des NDCs ( $\mu \approx 0,078 \pm 0,002$ ) et NCGs ( $\mu \approx 0,048 \pm 0,002$ ) fluorés.

Après s'être intéressés aux échantillons fluorés par  $F_2$ , nous avons mené la même étude comparative avec ceux fluorés par  $TbF_4$  à température ambiante et  $160^\circ C$ . La Figure 92 présente les différentes courbes de frottement.



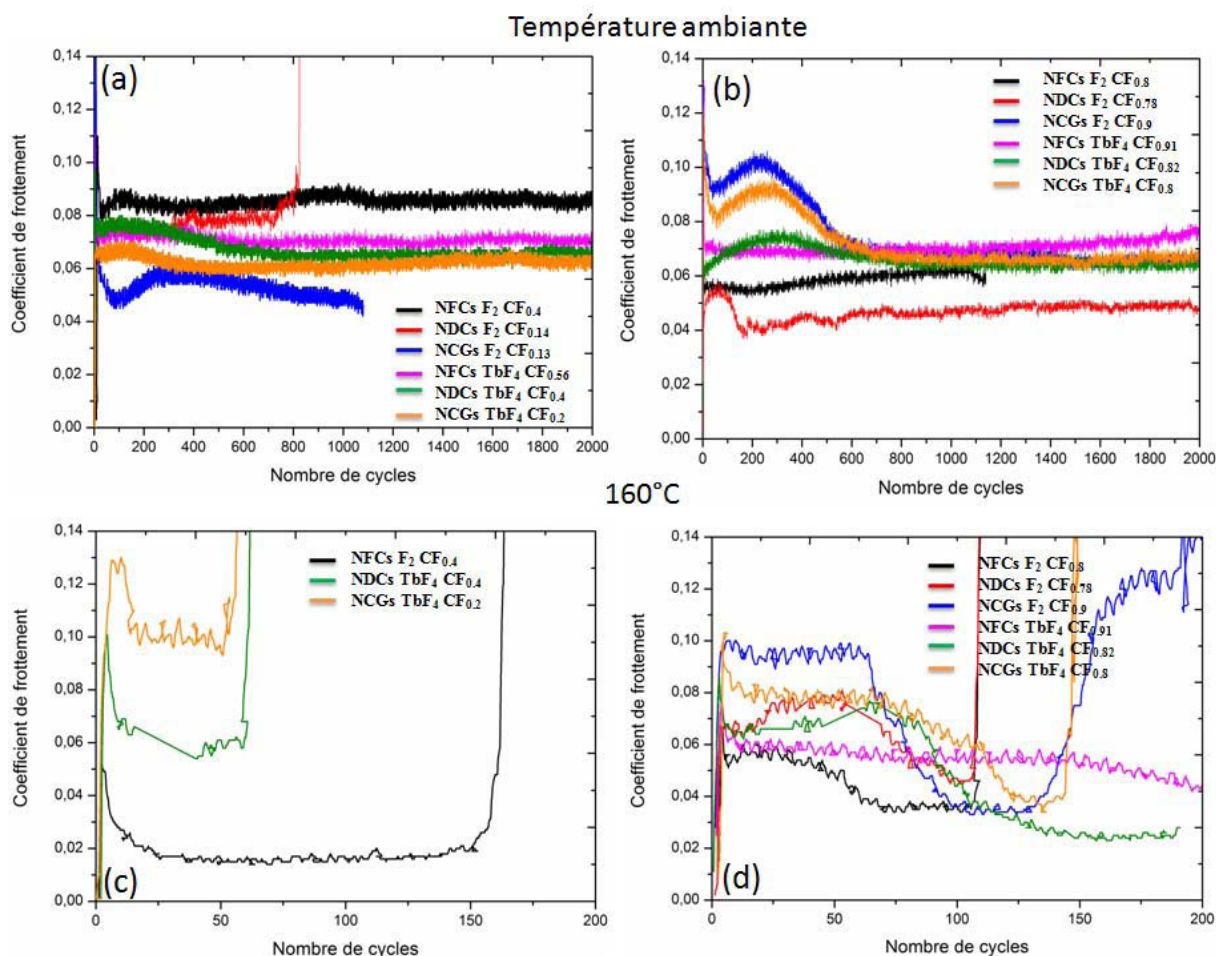
**Figure 92 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NFCs, NDCs et NCGs fluorés par  $TbF_4$  à faible (a,c) et fort (b,d) taux de fluoration, à température ambiante et  $160^\circ C$**

A température ambiante (Figure 92(a), (b)), les NCGs et les NDCs à faible comme à fort taux de fluoration présentent les coefficients de frottement les plus faibles. De plus, le comportement sous frottement de ces deux matrices est très similaire. En effet, les coefficients de friction mesurés pour chacun de ces matériaux sont identiques après stabilisation sur plusieurs centaines de cycles à taux de fluoration comparables. Les NFCs fluorées selon cette méthode de fluoration développent également des coefficients de frottement bas (inférieurs à 0,08) mais ils restent malgré tout légèrement plus élevés que ceux des NDCs et NCGs fluorés.

A  $160^\circ C$ , en tenant compte des résultats dont nous disposons notamment à faible taux de fluoration, les NDCs possèdent les meilleures propriétés de frottement ( $\mu \approx 0,060 \pm 0,006$ ). Ceci est également

valable à plus fort taux de fluoration ( $\mu \approx 0,024 \pm 0,001$ ). Les performances sont en outre améliorées avec des taux de fluoration plus importants ( $F/C = 0,8$ ). Pour l'ensemble des trois matrices nanocarbonees fluorées, les coefficients de frottement sont abaissés lors de l'élévation de la température.

Après avoir étudié de façon isolée les deux méthodes de fluoration, la Figure 93 permet de comparer globalement l'ensemble des échantillons quel que soit le mode de fluoration utilisé, à température ambiante et à 160°C.



**Figure 93 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les NFCs, NDCs et NCGs fluorés par F<sub>2</sub> et TbF<sub>4</sub> à faible (a,c) et fort (b,d) taux de fluoration à température ambiante (a,b) et 160°C (c,d)**

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux courbes de frottement obtenues à température ambiante. Le code couleur utilisé pour les divers échantillons permet de remarquer instantanément les différences de comportement sous frottement selon que le taux de fluoration soit faible (Figure 93(a)) ou élevé (Figure 93(b)). A faible taux de fluoration, ce sont les NCGs fluorés par F<sub>2</sub> (courbe bleue) qui présentent les coefficients de frottement les plus bas. En revanche, pour des taux de fluoration plus importants, les NDCs fluorés par F<sub>2</sub> se démarquent (courbe rouge).

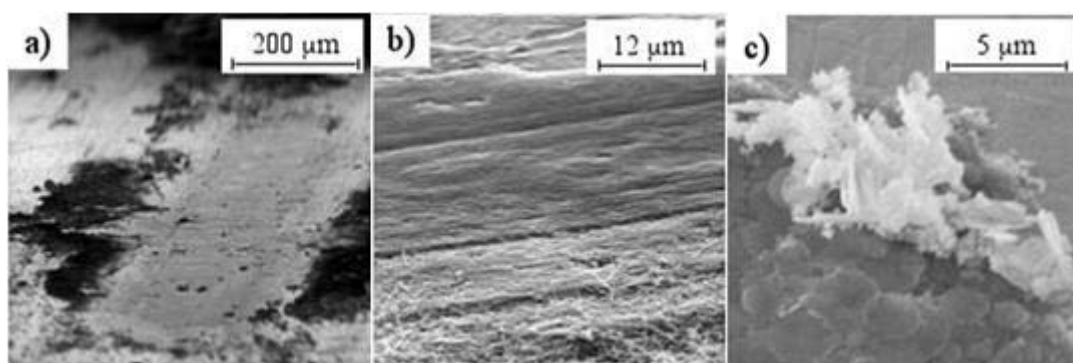
Aucune tendance générale n'apparaît clairement suite à cette première analyse. Notre second niveau de discussion portera sur deux points principaux :

- La formation du tribofilme
- Le clivage des plans carbonés

La présence d'atomes de carbone entre les plans de carbone dans une séquence FCCF/FCCF (type  $(C_2F)_n$ ) ou FCF/FCF  $((CF)_n)$ , favorise le glissement des plans les uns sur les autres. La fluoration par  $TbF_4$  favorise une répartition homogène des atomes de fluor dans le volume du nanocarbone. Cet effet sera important à faibles taux de fluoration où deux cas limites sont envisageables : i) les atomes de fluor se trouvent localisés sur les couches externes uniquement, le cœur carboné restant intact, et ii) le fluor est parfaitement distribué dans le volume sans gradient de concentrations. L'analyse physico-chimique tend à montrer que la fluoration directe conduit au premier cas, et la fluoration contrôlée, au second.

Comme cela a été montré avec les nanofibres fluorées, le frottement induit une rupture des fibres dans la zone de haute pression formant ainsi un film dense superficiel qui semble être éjecté du contact pour s'accumuler sur les bords de trace. Le carbone dans ce film est alors davantage désordonné comme l'atteste l'évolution du rapport  $I_D/I_G$  ; dans la trace après frottement, il s'établit à  $2,0 \pm 0,2$  alors qu'il était initialement à  $1,0 \pm 0,3$ , et ceci pour des taux de fluoration supérieurs à  $CF_{0,15}$  [14].

La nature amorphe du tribofilme final ne semble dépendre ni du taux de fluoration, cas des nanofibres discuté auparavant, ni du facteur de forme. Pour illustrer cela, nous montrons les images MEB enregistrées au Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (GTSI) de l'Université des Antilles et de la Guyane en Figure 94. Même si les essais réalisés au laboratoire présentent une pression locale plus élevée, l'aspect des tribofilms obtenus ressemblent très fortement à ceux du GTSI.



**Figure 94 : Images MEB des traces de frottement avec les noirs de carbone fluorés (a), des nanofibres fluorées (b) et des nanodisques fluorés (c) (tous identiques à notre étude)**

Ces images montrent la densification du film supérieur quelle que soit la forme des particules.

Lors de l'éclatement des nano-objets faiblement fluorés, dans le cas d'une fluoration superficielle, les plans carbonés non-fluorés formeront la surface externe de la particule et vont intervenir dans le frottement avec leur coefficient de frottement intrinsèquement supérieur. Au contraire, si les atomes de fluor sont bien répartis, les zones apparentes seront toujours fluorées. Ainsi, les coefficients de friction des nanocarbones fluorés par  $\text{TbF}_4$  sont toujours inférieurs à ceux du même objet fluoré par  $\text{F}_2$  (Figure 93(a)). Ceci est valide pour les NFCs et NDCs, mais pas pour les NCGs ; l'écart est néanmoins faible dans ce dernier cas entre les produits synthétisés selon les deux méthodes, voire nul entre 200 et 600 cycles (Figure 93(a)). Cette contradiction apparente suggère qu'un autre mécanisme est susceptible d'intervenir, impliquant la forme des nano-objets. Des sphères agglomérées de 40-50 nm de diamètre, des disques superposés de 1,5 microns de diamètre et 35 nm d'épaisseur, et des tubes enchevêtrés de 2 à 20 microns de longueur et 150 nm de diamètre (toutes les valeurs sont moyennes) ne vont pas se compacter de la même manière pour former le tribofilm. La densification demanderait un minimum de réarrangements pour les sphères (NCGs) et les disques (NDCs) empilés à plat (Figure 94(c) dans la zone non frottée), d'autant que ceux-ci présentent une facilité initiale au clivage de par leur synthèse et l'inhomogénéité qui en résulte entre le(s) disque(s) central (aux) et le reste du volume. Le cas le moins favorable serait l'enchevêtrement des fibres. Selon cette hypothèse basée sur la forme, le classement par coefficient de frottement croissant devrait s'établir de la façon suivante  $\text{NCGs} < \text{NDCs} < \text{NFCs}$ . Il est vérifié expérimentalement selon la Figure 93(a).

L'effet de la répartition du fluor tend à s'atténuer lorsque la quantité de fluor augmente.

En outre, tous les défauts morphologiques de nature à favoriser la rupture, faciliteront la formation du tribofilm et le frottement ; nous raisonnons à taux de fluoration similaire, à nature de liaison C-F équivalente (covalente) et à structure identique. Or, contrairement à la fluoration contrôlée, la méthode directe par  $\text{F}_2$  génère des gonflements irréguliers sur les disques (Figure 80(a)), des ouvertures des sphères (Figure 85) ou ouverture le long de l'axe des nanofibres. Tous ces défauts peuvent participer à abaisser le coefficient de frottement et le composé fluoré par  $\text{F}_2$  est systématiquement meilleur que celui obtenu par  $\text{TbF}_4$  (Figure 93(b)). Cet effet est plus marqué au début du cyclage pour les fibres et les noirs de carbone et l'écart tend à s'atténuer lorsque le nombre de cycle augmente. Il faut également noter que, contrairement aux bas taux de fluoration, les variations des coefficients de frottement sont plus marquées en début de cyclage pour ces deux matériaux hautement fluorés, la présence de défauts morphologiques peut en être la cause.

Il n'y a pas d'effet basique de la dimensionnalité, l'ordre des matériaux 0D, 1D et 2D s'inverse avec le taux de fluoration. La dimensionnalité influe indirectement sur la présence de défauts et la densification du film. Par contre, les nanodisques bidimensionnels avec un taux de fluoration élevé se distinguent par des coefficients de frottement extrêmement bas. Ceci pourrait être dû à la conjonction



de plusieurs effets, l'empilement à plat, la présence de défauts morphologiques et l'inhomogénéité cœur-couches externes.

En s'intéressant maintenant aux courbes de frottement obtenues à haute température, les observations faites ne sont pas similaires. En effet, à faible taux de fluoration, les NFCs fluorées par  $F_2$  possèdent les meilleures propriétés de frottement (courbe noire, Figure 93 (c)) alors qu'à taux de fluoration plus élevé, les NDCs fluorés par  $TbF_4$  sont les plus performants.

L'augmentation de la température de frottement oblige à considérer la stabilité thermique des différents nanolubrifiants. Ainsi, les coefficients de frottement stabilisés sont tracés sur la Figure 95 en fonction des paramètres pertinents que sont  $T_{10}$  et  $T_{C-F}$  (pour mémoire, respectivement la température de perte de masse à 10% et celle de décomposition de la liaison C-F).

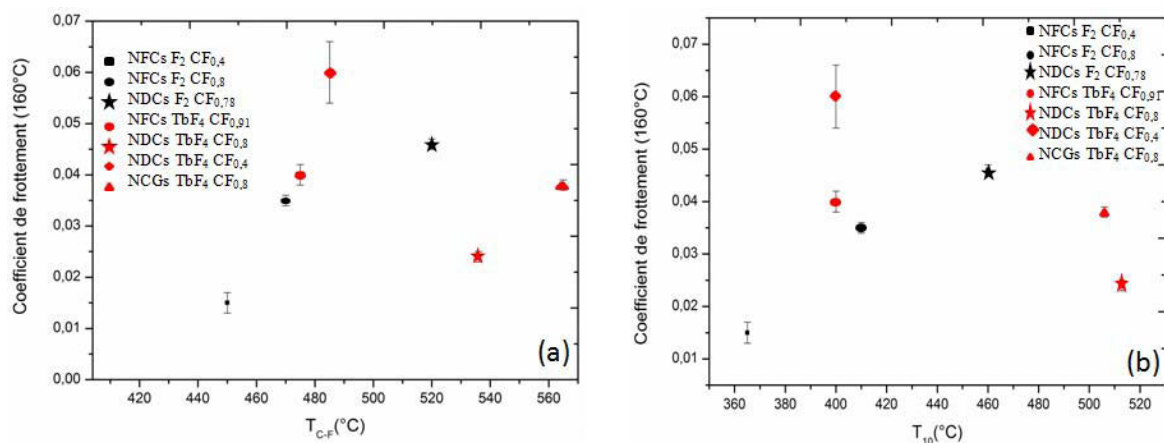


Figure 95 : Coefficients de frottement stabilisés à 160°C en fonction des paramètres  $T_{C-F}$  (a) et  $T_{10}$  (b) des différents nanolubrifiants fluorés par  $F_2$  (noir) et par  $TbF_4$  (rouge)

A l'exception des NCGs et NDCs fluorés par  $TbF_4$  ( $CF_{0,8}$ ), une assez bonne corrélation est obtenue entre ces paramètres, semblant montrer que sous frottement les carbones fluorés les moins stables (présentant les  $T_{10}$  et  $T_{C-F}$  les plus basses) conduisent aux coefficients de frottement les plus bas. De plus, cet effet est facilement observable lorsque le taux de fluoration est important puisque le nombre de films résistants à chaud est plus important. L'origine de ces observations reste à être démontrée, mais la pression de contact associée à une température élevée peut entraîner une défluoration partielle de la matrice fluorocarbonée, facilitant la formation du tribofilm ; les liaisons pendantes formées lors de la rupture de la liaison C-F peuvent se recombinaison pour former une liaison C-C et reconstruire la matrice carbonée en la densifiant. Le fluor libéré peut aussi réagir sur l'acier en contact et modifier sa contribution au frottement.

Cette discussion, mettant en avant le bénéfice de monter en température, concerne les coefficients de friction ; elle est à nuancer, car le cyclage est nettement moins long en température.

### 3 Bilan

Pour conclure sur cette étude tribologique, trois matrices nanocarbonées de dimensions différentes (0D, 1D et 2D correspondant respectivement aux NCGs, NFCs et NDCs) et fluorées selon deux modes de fluoration (directe et contrôlée) ont été étudiées. De plus, deux taux de fluoration différents ont été choisis (un faible et un plus élevé) de manière à étudier l'influence de la quantité de fluor sur le coefficient de frottement. Les tests ont été menés à température ambiante et à 160°C sous air. Il s'agissait également à travers cette étude de déterminer si un facteur de forme particulier est à privilégier permettant ainsi d'obtenir de bonnes performances tribologiques. Les coefficients de frottement mesurés pour l'ensemble des matrices fluorées, selon toutes méthodes et de tous taux de fluoration confondus sont prometteurs car inférieurs à 0,1, souvent largement. L'ensemble des nanolubrifiants fluorés synthétisés constituent donc de bons lubrifiants solides. D'autre part, les performances tribologiques des matériaux sont grandement améliorées pour la plupart, ou sinon équivalentes à haute température (160°C). Concernant l'effet de la dimensionnalité sur les propriétés tribologiques, il semble que ce paramètre soit lié en partie au taux de fluoration (F/C). Ceci est davantage marqué pour les mesures effectuées à température ambiante. En effet, à faible taux de fluoration, ce sont essentiellement les NCGs fluorés (par  $F_2$  ou  $TbF_4$ ) qui présentent les plus faibles coefficients de frottement. Cependant, pour des taux de fluoration plus élevés, ce sont les NDCs et les NFCs fluorés par  $F_2$  qui se démarquent. A haute température, les NDCs fluorés par  $TbF_4$  ( $CF_{0,82}$ ) exposent de bonnes performances avec un coefficient de frottement égal à  $0,024 \pm 0,001$ ; cependant les NFCs fluorées par  $F_2$  et avec un taux de fluoration plus bas ( $F/C = 0,4$ ) présentent des coefficients de friction encore plus faibles, de l'ordre de  $0,015 \pm 0,002$ . Les NCGs fluorés à fort taux de fluoration ( $F/C=0,8$ ) notamment par  $TbF_4$  ne sont pas non plus à exclure car leur coefficient de frottement est de l'ordre de  $0,038 \pm 0,001$ .

Ainsi, les nanocarbones fluorés de manière générale constituent de bons lubrifiants solides. Les modes de fluoration (directe et contrôlé) influent sur les propriétés de frottement, principalement à bas taux de fluoration lorsque la distribution des atomes de fluor dans le volume ou en périphérie s'avère crucial. A taux de fluoration supérieurs, ces différences s'estompent. Alors les coefficients de frottement sont abaissés, excepté dans le cas des NFCs fluorées par  $F_2$  avec un taux de fluoration F/C égal à 0,4 qui à 160°C présentent de meilleures performances que les NFCs  $CF_{0,8}$  fluorées suivant le même mode de fluoration. Une fluoration avancée et menée par le processus direct avec  $F_2$ , génère des défauts morphologiques, craquelures, gonflements inhomogènes, rupture le long de l'axe de la fibre, ouvertures des nano-objets sphériques, qui semblent favoriser le frottement. En outre, une corrélation entre les coefficients de frottement à chaud et la stabilité thermique a été observée : les valeurs sont d'autant plus basses que le matériau est moins stable thermiquement. Les conditions de frottement semblent assister la défluoration qui agit selon un mode à déterminer.

Après avoir étudié les stabilités thermiques et les propriétés tribologiques de ces différentes nanocharges lubrifiantes, et démontré qu'elles cadraient avec les objectifs du projet INNOLUB, il s'agit désormais de s'intéresser à leur incorporation, notamment au sein de liants polymériques stables à haute température. En effet, l'objectif est de pouvoir mettre en forme un vernis contenant les NFCs fluorées, choisies autant pour leur propriétés thermiques et tribologiques intrinsèques que pour la réussite du changement d'échelle de synthèse (scale-up) sur ces nanofibres fluorées (des batches d'environ 100g peuvent être réalisés). Il s'agira aussi dans un second temps d'étudier les propriétés thermiques et tribologiques des vernis formulés de manière à déterminer si les propriétés intrinsèques des nanocomposites correspondent aux attentes du cahier des charges.

Ces études seront développées dans le chapitre 3.



## Bibliographie

- [1] Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics* 1970;53(3):1126-30.
- [2] Chamssedine F, Dubois M, Guérin K, Giraudet J, Masin F, Ivanov D, Vidal L, Yazami R, Hamwi A. Reactivity of carbon nanofibers with fluorine gas *Chemistry of Materials* 2007;19(2):161-72.
- [3] Panich AM. Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides. *Synthetic Metals* 1999;100:169-85.
- [4] Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Fawal Z, Masin F, Hamwi A. NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere. *Carbon* 2004;42(10):1931-40.
- [5] Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Hamwi A, Stone WEE, Pirotte P, Masin F. Solid-state F-19 and C-13 NMR of room temperature fluorinated graphite and samples thermally treated under fluorine: low-field and high-resolution studies. *Journal of Solid State Chemistry* 2005;118:1262-8.
- [6] Wilkie CA, Yu G, Haworth DT. Solid-state C-13 and F-19 NMR spectra of some graphite fluorides. *Journal of Solid State Chemistry* 1979;30:197-210.
- [7] Zhang W, Guérin K, Dubois M, Fawal Z, Ivanov DA, Vidal L, Hamwi A. Carbon nanofibres fluorinated using TbF<sub>4</sub> as fluorinating agent. Part I: Structural properties. *Carbon* 2008;46(7):1010-6.
- [8] Urbonaitė S, Halldahl L, Svensson G. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons. *Carbon* 2008;46(14):1942-7.
- [9] Giraudet J, Dubois M, Inacio J, Hamwi A. Electrochemical insertion of lithium ions into disordered carbons derived from reduced graphite fluoride. *Carbon* 2003;41(3):453-63.
- [10] Zhang W, Dubois M, Guérin K, Hamwi A, Giraudet J, Masin F. Solid-state NMR and EPR study of fluorinated carbon nanofibres *Journal of Solid State Chemistry* 2008;181(8):1915-24.
- [11] Zhang W, Guérin K, Dubois M, Houdayer A, Masin F, Hamwi A. Carbon nanofibres fluorinated using TbF<sub>4</sub> as fluorinating agent. Part II: Adsorption and electrochemical properties. *Carbon* 2008;46(7):1017-24.
- [12] Watanabe N, Koyama S, Imoto H. Thermal decomposition of graphite fluoride. I. Decomposition products of graphite defluoride, (CF) in a vacuum. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1980;53:2731-4.
- [13] Thomas P, Delbé K, Himmel D, Mansot JL, Cadoré F, Guérin K, Dubois M, Delabarre C, Hamwi A. Tribological properties of low-temperature graphite fluorides. Influence of the structure on the lubricating performances. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2006;67:1095-9.
- [14] Thomas P, Himmel D, Mansot JL, Dubois M, Guérin K, Zhang W, Hamwi A. Tribological properties of fluorinated carbon nanofibres. *Tribology letters* 2009;34:49-59.
- [15] Lynum S, Hugdahl J, Hox K, Hildrum R, Nordvik M, inventors; patent EP1017622.
- [16] Arunachala MK, Anupam M, Igor VB. Gas diffusion layer using a new type of graphitized nano-carbon PUREBLACK for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications* 2006;8:887-91.

- [17] Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Delabarre C, Hamwi D, Masin F. Solid-state NMR study of the post-fluorination of (C<sub>2.5</sub>F)<sub>n</sub> Fluorine-GIC. *Journal of Physical Chemistry B* 2007;111(51):14143-51.
- [18] Ahmad Y, Disa E, Dubois M, Guérin K, Dubois V, Zhang W, Bonnet P, Masin F, Vidal L, Ivanov D, Hamwi A. The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones. *Carbon* 2012;50(10):3897-908.
- [19] Naess SN, Elgsaeter A, Helgesen G, Knudsen KD. Carbon nanocones: wall structure and morphology. *Science and Technology of Advanced Materials* 2009;10:065002.



# Chapitre III : Mise en forme de matériaux composites : NFCs fluorées/polymères siliconés



## Sommaire : Chapitre III

1	Synthèse à l'échelle « pré-industrielle » de NFCs fluorées.....	163
1.1	Protocole expérimental.....	164
1.2	Caractéristiques structurales des NFCs fluorées $CF_{0,4}$ et $CF_{0,8}$ .....	167
2	Stabilités thermiques des composites NFCs fluorées / polymères siliconés .....	171
2.1	Composites préparés au laboratoire.....	172
2.2	Composites préparés en industrie (ORAPI) .....	174
3	Caractérisations physico-chimiques avant et après traitement thermique d'un composite industriel.....	177
4	Tests tribologiques industriels menés par ORAPI sous air .....	188
4.1	A température ambiante .....	189
4.2	A haute température : 400°C .....	189
5	Tests tribologiques menés au laboratoire sous air .....	190
5.1	A température ambiante .....	191
5.2	Caractérisations physico-chimiques des tribofilms .....	192
5.3	A haute température : 160°C .....	202
6	Bilan.....	203



L'étude développée au chapitre 2 a permis de démontrer la stabilité thermique des nanofibres de carbone fluorées par  $F_2$  jusqu'à 480°C sous air. De plus, à l'aide du procédé de synthèse optimisé, appelé « procédé flash », une augmentation de la stabilité thermique des NFCs fluorées jusqu'à 550°C est obtenue.

D'un point de vue tribologique, les propriétés de frottement de ce matériau s'avèrent également très intéressantes puisqu'il présente à faible comme à fort taux de fluoration de bons coefficients de frottement, inférieurs à  $0,100 \pm 0,002$ . A haute température de frottement, (160°C) ceux-ci sont encore meilleurs, car abaissés à des valeurs inférieures à  $0,05 \pm 0,02$ .

Ainsi, disposant d'une grande stabilité thermique et de bonnes performances tribologiques, les NFCs fluorées par  $F_2$  constituent une matrice prometteuse pour le projet. De ce fait, nous nous sommes intéressés à cette nanostructure pour la mise en forme d'un vernis de glissement. De plus, le laboratoire disposant d'une expertise dans le domaine de la synthèse de NFCs fluorées par  $F_2$  à l'échelle « pré-industrielle », la technologie basée sur ce mode de fluoration semblait plus accessible dans des délais courts comme ceux dont nous disposions.

Ce chapitre présentera dans un premier temps le protocole de synthèse des NFCs fluorées à plus grande échelle par  $F_2$ , puis dans un second temps les formulations de composites à base de NFCs fluorées et de résines siliconées, d'une part au sein du laboratoire et d'autre part dans une entreprise partenaire du projet INNOLUB. Les stabilités thermiques des divers composites formulés seront étudiées et des caractérisations adaptées seront menées afin de comprendre les différents comportements thermiques. Enfin, des tests tribologiques à température ambiante et haute température seront effectués.

## **1 Synthèse à l'échelle « pré-industrielle » de NFCs fluorées**

Les nanofibres de carbone utilisées pour la synthèse à l'échelle « pré-industrielle » sont les mêmes que celles présentées au début du chapitre 2. Les fluorations sont réalisées à l'aide d'un dispositif appelé « micropilote » (MP) et permettant de synthétiser un batch d'environ une centaine de grammes initialement. Le protocole expérimental sera abordé plus en détails dans cette partie. Ce mode de production s'est avéré nécessaire pour la mise en forme de matériaux composites à base de NFCs fluorées, les quantités synthétisées à l'échelle du laboratoire n'étant pas suffisantes.

Les batchs obtenus ont été utilisés de différentes façons. D'une part, ils ont été livrés à ORAPI, une société partenaire du projet, spécialiste de l'hygiène professionnelle et de la maintenance industrielle. Cette entreprise est aussi connue pour ces travaux de recherche montrant l'efficacité des nanoparticules incorporées dans leurs lubrifiants et graisses. Leurs études ont donné naissance à la gamme de produits *Nanolubricant* constituée d'une graisse, d'huile, d'une pâte anti grippante et d'un



super dégrissant, tous étant présentés comme des lubrifiants de qualité exceptionnelle et extrêmement résistants. Du fait de leur expérience dans le domaine de la mise en forme des nanoparticules, une collaboration a été mise en place de manière à associer nos savoir-faire respectifs. Les formulations et les différents essais menés par ORAPI ont nécessité des quantités importantes de NFCs fluorées, d'où l'intérêt d'avoir à disposition au laboratoire une installation permettant la production à plus grande échelle de nanofibres fluorées. D'autre part, les batchs produits ont également été utilisés au sein du laboratoire pour la mise en forme de matériaux composites : NFCs fluorées/ polymère siliconé. Les différents travaux menés sur la mise en forme des nanofibres de carbone fluorées tant d'un point de vue industriel que d'un point de vue plus académique, seront présentés dans la suite de ce chapitre.

## 1.1 Protocole expérimental

Le « micropilote » est un dispositif expérimental évolué, permettant de synthétiser jusqu'à une centaine de grammes de carbones fluorés par synthèse. Tout comme les installations utilisées à l'échelle du laboratoire, il est composé d'un four piloté par un régulateur numérique de température, dans lequel est placé un réacteur tubulaire horizontal en nickel passivé de 45,24 litres. Un système de refroidissement par circulation d'eau est également mis en place aux extrémités du réacteur. Les gaz sont régulés à l'aide d'un débitmètre et le positionnement de différentes vannes permet entre autres, d'une part d'effectuer un vide primaire dans l'enceinte du réacteur grâce à une pompe reliée à l'une d'entre elles ou d'autre part, d'entraîner les gaz introduits ou formés pendant la réaction vers le piège de chaux sodée. Un manomètre est également installé pour contrôler la pression et appliquer le vide.

Au sein du réacteur, trois plateaux (P1, P2, P3) superposés en nickel font office de nacelles (Figure 96). La matière carbonée est étalée sur ces derniers, à raison d'une trentaine ou une quarantaine de gramme par plateau sur quelques dizaines de centimètres.

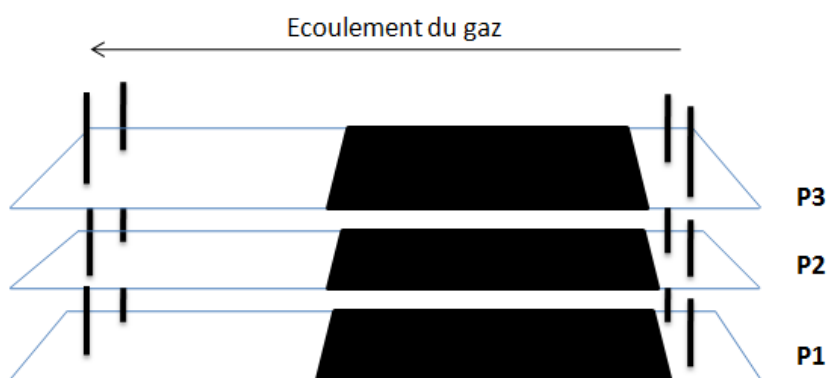


Figure 96 : Schéma de la répartition du carbone sur chacun des plateaux en nickel

L'épaisseur de la couche poudreuse ne doit pas excéder 3 ou 4 mm. Ils sont ensuite positionnés dans le réacteur, comme illustré sur la Figure 97. Des boucliers thermiques en nickel et en alumine sont ajoutés devant les plateaux pour éviter les pertes thermiques qui pourraient être occasionnées par le

flux de gaz. Il s'agit de maintenir une température homogène sur les zones à fluorer. Après l'ajout des boucliers, le réacteur est fermé.

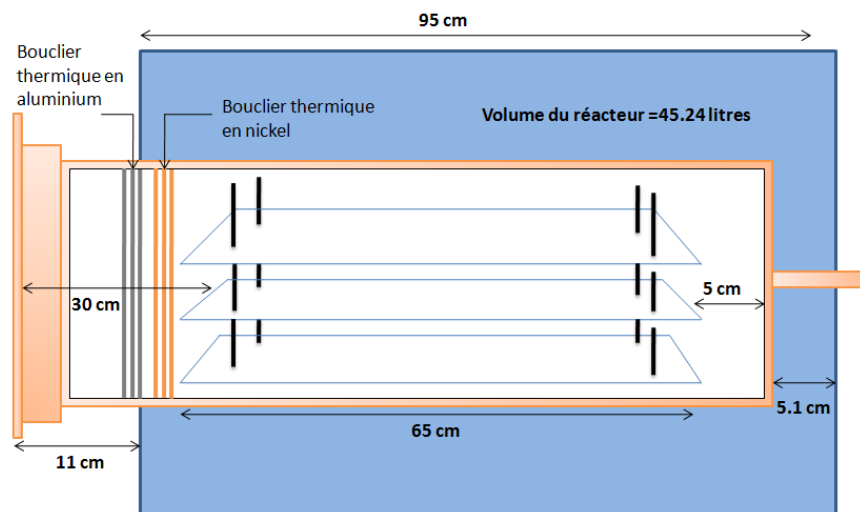


Figure 97 : Schéma représentatif des dimensions internes et externes du réacteur et du four

D'un point de vue expérimental, un vide primaire est tout d'abord appliqué de manière à éliminer l'air présent, puis le réacteur est rempli avec du diazote jusqu'à -0,5 bar. Douze heures de chauffe permettent à l'ensemble du volume du réacteur d'atteindre la température désirée. A chaud, l'enceinte est en légère surpression. La vanne permettant d'écouler les gaz in situ vers le piège est alors ouverte et la pression redescend à 1atm.

Contrairement aux expériences faites à l'échelle du laboratoire (sur une centaine de mg), le fluor est introduit de façon progressive sur environ six heures selon un programme précis. Les quantités de fluor débitées sont généralement comprises entre 4g/h et 16g/h sur des paliers allant de 5 à 190 minutes comme le montre l'exemple d'un programme de fluoration (Figure 98). Du fait de l'exothermicité de la réaction, un apport de fluor trop important à chaud peut occasionner une élévation locale de la température qui provoquerait une hyperfluoruration, et la formation de groupements  $CF_2$  et  $CF_3$  et/ou une exfoliation des fibres. Le contrôle se réalise sur la température et sur la variation de pression au sein du réacteur. Les quantités totales de fluor introduites varient en fonction du taux de fluoration visé.

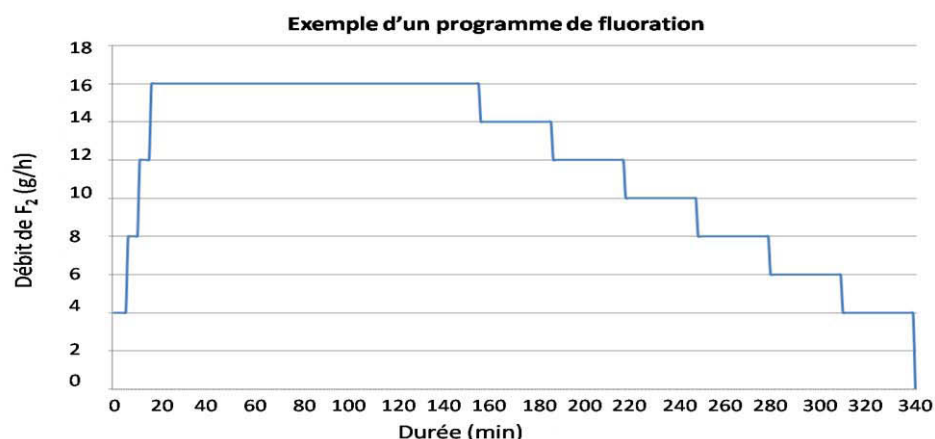


Figure 98 : Exemple d'un programme de fluoration ; évolution du débit de  $F_2$  en fonction du temps

Une fois le programme de fluoration achevé, la chauffe du four est arrêtée, le refroidissement extérieur à l'eau et l'air comprimé est mis en place, et le balayage d'azote entamé. Ce dernier dure quelques heures de façon à éliminer tous les gaz de réaction résiduels. Une fois le four refroidi, l'atmosphère est totalement neutralisée par un balayage prolongé d'azote. Le réacteur est ensuite ouvert et les plateaux contenant les carbones fluorés récupérés.

La Figure 99 présente des photographies des installations à l'échelle du laboratoire ainsi que du « micropilote ». Elles donnent une idée visuelle des différences de taille entre ces deux types de dispositif.



Figure 99 : Photos des installations à différentes échelles : deux fours à l'échelle du laboratoire (gauche et milieu) et un à l'échelle « pré-industrielle », le « micropilote » (droite)

D'un point de vue plus pratique, les NFCs fluorées sont synthétisées à partir d'une masse initiale de matière carbonée de 100g, répartie sur les plateaux en nickel comme le montre la Figure 96. Le plateau 1 contient 30g de nanofibres et les plateaux 2 et 3, 35g chacun.

Deux taux de fluoration ont été choisis à savoir  $F/C = 0,4$  et  $0,8$ . Il s'agit dans un premier temps de comparer deux taux de fluoration différents et de déterminer ainsi l'influence de la quantité de fluor sur la mise en forme des composites mais aussi sur leur stabilité thermique et leur propriétés tribologiques. En outre, les caractéristiques physico-chimiques des produits élaborés aux échelles « pré-industrielle » et laboratoire seront comparées.

Pour obtenir de tels taux de fluoration, les températures de fluoration  $T_F$  sont respectivement fixées à 405°C et  $420 \pm 5^\circ\text{C}$ . Le fluor gazeux est introduit progressivement par paliers successifs comme le montre la Figure 98. Le protocole de fluoration pour une telle expérience dure entre 6 et 8 heures et une quantité cumulée de fluor d'environ 67 et  $115 \pm 1\text{g}$  a respectivement été introduit, pour obtenir des taux de fluoration proches de 0,4 et 0,8. Les quantités réelles consommées par les nanofibres de carbone varient entre 46 et 56 grammes lors d'une synthèse visant à obtenir un  $\text{CF}_{0,4}$  ce qui correspond à une consommation moyenne de 76% du fluor injecté. Dans le cas d'une synthèse visant une composition  $\text{CF}_{0,8}$ , les quantités réelles consommées sont de l'ordre de 105 grammes, ce qui correspond à une consommation d'environ 91%.

Après cette étape de synthèse, quelques caractérisations structurales ont été effectuées. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

## 1.2 Caractéristiques structurales des NFCs fluorées $\text{CF}_{0,4}$ et $\text{CF}_{0,8}$

Tout d'abord, nous présenterons les spectres obtenus par RMN du solide sur les noyaux  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$  de ces composés. Ces derniers ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS) afin de moyenner le couplage dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique et ainsi augmenter leur résolution.

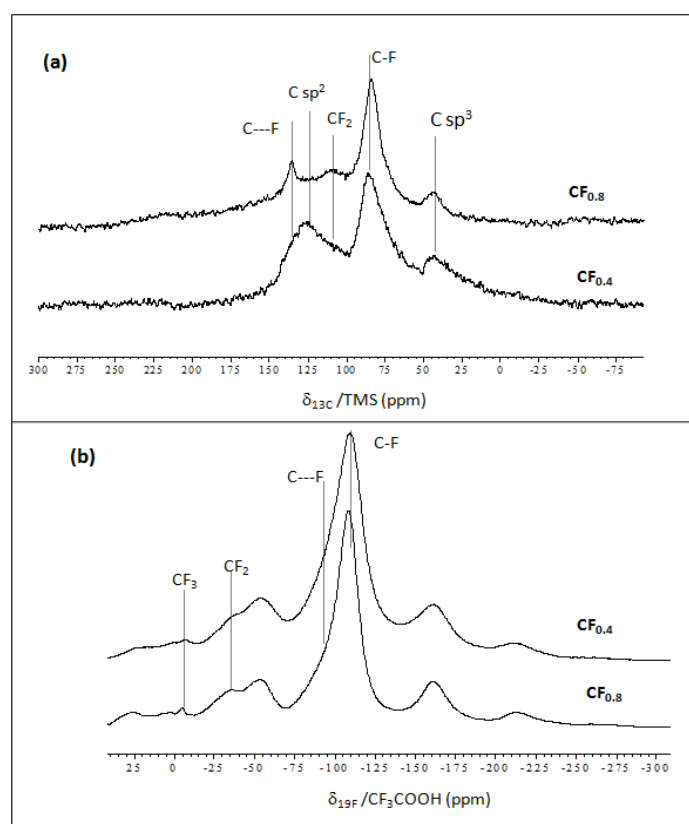
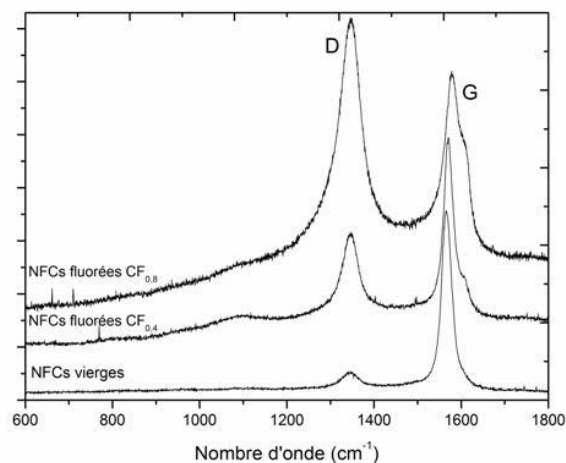


Figure 100 : Spectres MAS  $^{13}\text{C}$  avec une vitesse de rotation égale à 10 kHz (a) et  $^{19}\text{F}$  à 14 kHz (b) des nanofibres fluorées  $\text{CF}_{0,4}$  et  $\text{CF}_{0,8}$

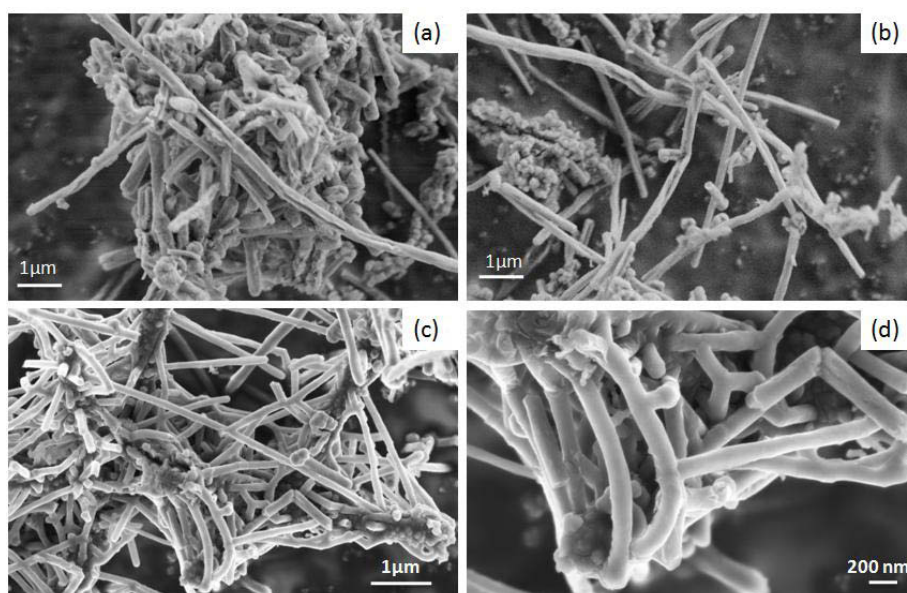
Le déplacement chimique en  $^{19}\text{F}$  de la raie principale, qui est liée à des noyaux de fluor impliqués dans les liaisons C-F est de -111,5 ppm/ $\text{CF}_3\text{COOH}$  (Figure 100(b)) soit -190 ppm/ $\text{CFCl}_3$ . Cette valeur est caractéristique des liaisons covalentes, comme dans les fluorures de graphite hautement fluorés et de types structuraux  $(\text{CF})_n$  et  $(\text{C}_2\text{F})_n$  [1]. L'effet de la courbure du réseau carboné sur la liaison C-F est négligeable et la covalence n'est pas affaiblie contrairement par exemple aux nanotubes mono- parois, double parois ou aux nanotubes multi-parois et à faible diamètre [2]. Sur le spectre MAS  $^{13}\text{C}$  (Figure 100(a)), quatre types de noyaux sont répertoriés : i) le déplacement chimique à 84 ppm/TMS est caractéristique d'une liaison purement covalente impliquant des atomes de carbone hybridés  $sp^3$  et de fluor, ii) les atomes de carbone  $sp^3$  non fluorés en interaction faible avec du fluor qui sont typiques d'une structure  $(\text{C}_2\text{F})_n$ , à 42 ppm en interaction faible signifiant une hyperconjugaison avec des liaisons C-F voisines, iii) les atomes de carbone  $sp^2$  non fluorés en interaction faible avec des atomes de fluor voisins à 138 ppm et iv) des atomes de carbone  $sp^2$  sans interaction avec des atomes de fluor (120 ppm comme pour le graphite pur). En accord avec le faible taux de fluoration, des zones non fluorées sont mises en évidence dans le produit  $\text{CF}_{0,4}$ . En outre, le pic à 110 ppm pour la composition  $\text{CF}_{0,8}$  est significatif de la présence de groupements  $\text{CF}_2$  en bords de plan et de défauts structuraux. Ceci suggère une légère sur-fluoruration de certaines zones. Sur ces caractéristiques, rien ne distingue les lots à différentes échelles, ni le type structural qui est un mélange de  $(\text{CF})_n$  et  $(\text{C}_2\text{F})_n$ , ni la nature de la liaison, covalente.

La spectroscopie Raman est également utilisée pour accéder à l'état de désordre du carbone après fluoration. Cet aspect désordonné, à savoir la présence de défauts dans les zones graphitiques, est caractérisé par l'intensité de la bande D. Dans le cas des NFCs, une forte intensité de la bande G, liée à la graphitisation à 1800°C sous argon du matériau précurseur est observée, alors que la bande D liée au désordre, présente une très faible intensité. Après fluoration, l'intensité de la bande D augmente (Figure 101). Il faut noter que la vibration de la liaison C-F n'est pas observable en diffusion Raman à cause de la faible polarisabilité de cette liaison. Les parties fluorées ne sont pas observables mais leur présence induit un désordre sur les zones non-fluorées proches. Ainsi, l'intensité relative de la bande D est dépendante du taux de fluoration, elle croît avec F/C. Ce rapport  $I_D/I_G$  est respectivement égal à 0,64 et 1,72 dans le cas des NFCs  $\text{CF}_{0,4}$  et  $\text{CF}_{0,8}$  ce qui permet de déterminer une longueur de cohérence respective  $L_a$  dans le plan estimée à 6,8 et 2,5 nm. Les valeurs pour les nanofibres initiales sont :  $I_D/I_G = 0,19$  et  $L_a = 23$  nm. A taux de fluoration identiques, les produits synthétisés à l'échelle du laboratoire présentaient une paire ( $I_D/I_G$  ;  $L_a$ ) de (0,78 ; 5,6 nm) et (1,12 ; 3,9 nm) pour  $\text{CF}_{0,39}$  et  $\text{CF}_{0,74}$  respectivement. Un taux de désordre supérieur est induit par le procédé « semi-industriel » pour le taux de fluoration fort.



**Figure 101 : Spectres Raman des NFCs vierges et fluorées**

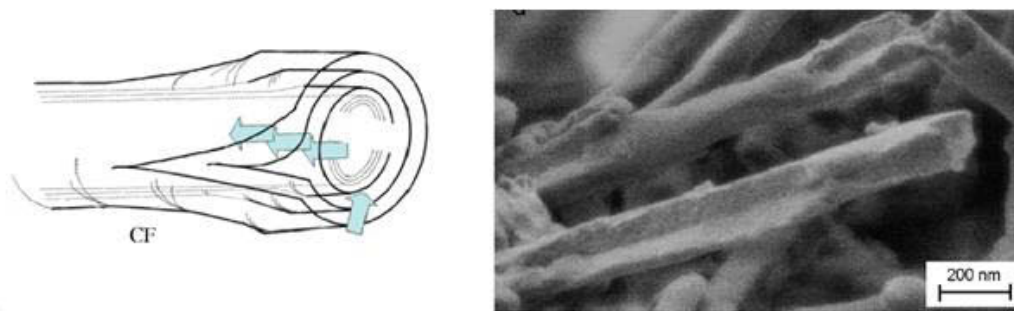
Cet élément quantifiable est en bon accord avec la visualisation directe par MEB (Figure 102). En effet, certaines nanofibres, dans une proportion assez importante, présentent des ruptures le long de l'axe de la nanofibre.



**Figure 102 : Images MEB des NFCs fluorées  $CF_{0,8}$  (a,b) et  $CF_{0,4}$  (c, d) à l'échelle « pré-industrielle »**

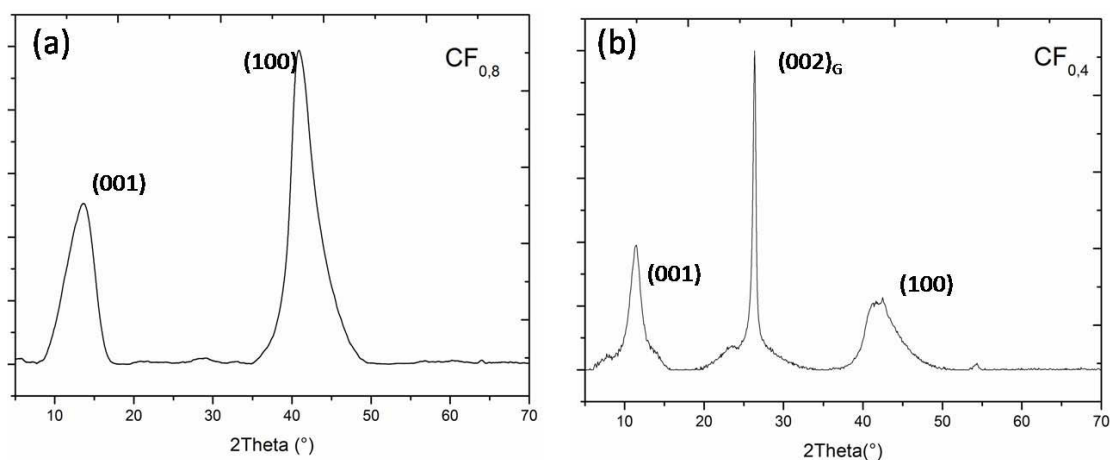
Ces fissures longitudinales sont bien visibles dans le cas des NFCs fluorées  $CF_{0,8}$  (Figure 102, images (a), (b)). Pour un taux de fluoruration plus faible comme les NFCs fluorées  $CF_{0,4}$ , malgré la présence de fibres cassées (Figure 102 image (d)), les défauts morphologiques de ce type sont beaucoup moins présents.

L'origine de l'ouverture des tubes est une expansion volumique trop importante lors de l'accommodation des atomes de fluor ; les nanofibres s'ouvrent comme une fermeture éclair (Figure 103 [3]) ; on peut parler d'exfoliation partielle localisée. Ceci n'est pas observée pour la composition  $CF_{0,4}$ .



**Figure 103 : Modèle en « fermeture éclair » pour l’accommodation du fluor dans les nanofibres ( $\text{CF}_{1,04}$  fluoré par  $\text{F}_2$  à  $480^\circ\text{C}$ )**

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons sont présentés sur la Figure 104:



**Figure 104 : Diffractogrammes X des NFCs  $\text{CF}_{0,8}$  (a) et  $\text{CF}_{0,4}$  (b) (le fond de diffusion a été soustrait pour une meilleure représentation)**

Les diffractogrammes obtenus soulignent l’effet de la fluoration par la conversion progressive de la structure graphitique en une phase fluorée. En effet, pour les NFCs faiblement fluorées ( $\text{F/C}=0,4$ ), la raie  $(002)_G$  caractéristique de la structure graphitique est encore clairement visible ( $2\theta=26,2^\circ$ ) contrairement aux NFCs  $\text{CF}_{0,8}$  (Figure 104(a)). Pour ces dernières, ce sont principalement les plans réticulaires (001) et (100) de la structure fluorocarbonée qui se remarquent, centrés respectivement à  $12^\circ$  et  $41,5^\circ$  et qui traduisent la prédominance de celle-ci.

Les nanofibres fluorées selon les deux échelles présentent des caractéristiques physico-chimiques équivalentes à un taux de fluoration similaire, seules les différences de morphologies sont relevées entre les deux produits les plus fluorés.

L’analyse thermogravimétrique de ces échantillons est réalisée sous air jusqu’à  $600^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .



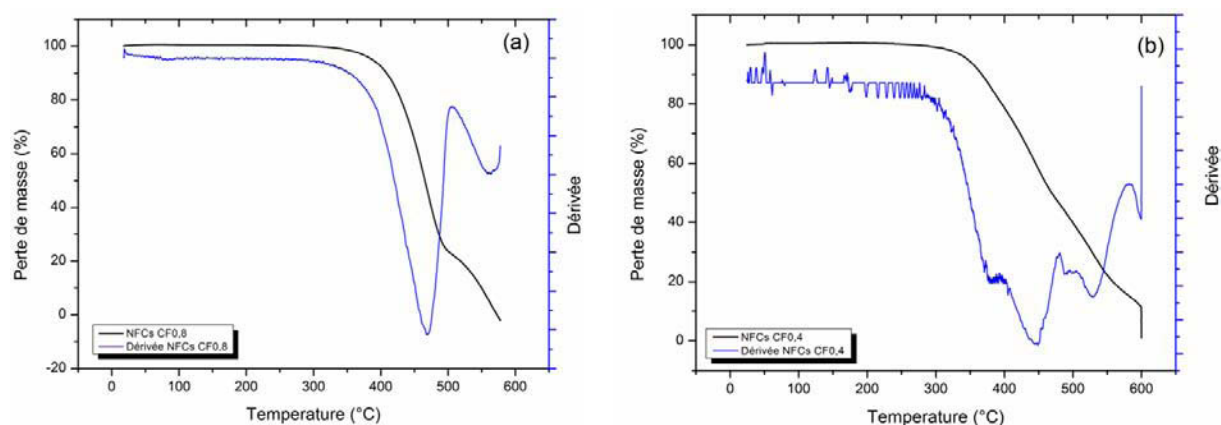


Figure 105 : ATG sous air des nanofibres de carbone fluorées avec  $F/C = 0,8$  (a) et  $F/C = 0,4$  (b) ; les courbes bleues représentent les dérivées.

La décomposition des matériaux commence dès 400°C et la température de défluoration est de 450°C dans le cas des  $CF_{0,4}$  et de 470°C dans le cas des  $CF_{0,8}$  comme le montre les dérivées associées aux courbes ATG sur la Figure 105. Les températures correspondant à 10% de perte de masse ( $T_{10}$ ) sont respectivement égales à 410°C et 360°C pour les  $CF_{0,8}$  et  $CF_{0,4}$  et les températures d'oxydation  $T_C$  du carbone résiduel après défluoration sont proches de 550°C. Tous ces paramètres thermiques soulignent la bonne tenue en température des nanofibres fluorées à une échelle dite « pré-industrielle », malgré quelques différences par rapport à une fluoration à l'échelle du laboratoire. En effet, les paires ( $T_{10}, T_{C-F}$ ) sont en °C : (410,464) et (437,470) pour  $CF_{0,59}$  et  $CF_{0,74}$  produits à l'échelle laboratoire ((360,450) pour  $CF_{0,4}$  ; (410,470) pour  $CF_{0,8}$  « pré-industriels »). Les paramètres clés de la stabilité thermique sont plus faibles lorsque le produit est synthétisé à plus grande échelle ; ceci est plus marqué pour les nanofibres les moins fluorées, l'écart en  $T_{10}$  et  $T_{C-F}$  étant alors respectivement de 50 et 14°C. Des défauts morphologiques tels que des ruptures de tubes semblent limiter la stabilité thermique, dans des proportions toutefois faibles.

## 2 Stabilités thermiques des composites NFCs fluorées / polymères siliconés

Comme mentionné précédemment, l'incorporation des NFCs fluorées au sein de liants organiques a d'une part été étudiée au sein du laboratoire, mais également de manière plus aboutie chez ORAPI du fait de leur forte expérience en formulation. L'objectif consiste à former un vernis constitué d'un lubrifiant solide ayant de bonnes propriétés tribologiques et stable à haute température, c'est le rôle des NFCs fluorées  $CF_{0,4}$ , et d'une matrice organique, également stable à haute température, permettant l'incorporation des charges solides, leur imprégnation devant être homogène. Un défaut de stabilité de l'un ou l'autre des composants exclurait le nanocomposite de l'application visée.

De par les données de la littérature [4-6] et l'expérience d'ORAPI, des polymères de type polysiloxane ont été choisis. Au sein du laboratoire nous avons travaillé avec le « polydimethylsiloxane-hydroxy



terminated » noté PDMSH. En ce qui concerne ORAPI, un polymère siliconé formé d'un motif contenant des groupements méthyles et phényles liés au silicium a été choisi : le « polyméthylphénylsiloxane », noté PMPS. Le choix de ces polymères repose sur la capacité de minéralisation des résines siliconées, c'est-à-dire de conversion thermique de groupements  $-\text{SiRR}'\text{O}-$  en  $\text{SiO}_2$  (R et R' sont des groupements alkyles ou phényles) entraînant une stabilité thermique accrue ; elles sont ainsi connues pour constituer des précurseurs efficaces en tant que liants haute température (autour de  $300^\circ\text{C}$ ). De plus, associées à des charges solides, elles présentent une meilleure stabilité thermique [6].

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux formulations réalisées au laboratoire, plus simples, avant d'aborder celles effectuées par ORAPI, impliquant un grand nombre de constituants (charge, résine, additifs d'accroche, solvants variés...) dont la nature exacte reste la propriété d'ORAPI.

## **2.1 Composites préparés au laboratoire**

Dans le cadre des formulations développées au laboratoire, trois types de charges solides ont été étudiées : les nanofibres de carbone vierges (NFCs MER) et les NFCs fluorées à l'échelle « pré-industrielle »,  $\text{CF}_{0,4}$  et  $\text{CF}_{0,8}$ .

Les formulations sont effectuées avec 5g de liant organique (PDMSH) et différents taux de charge ont été testés : 5, 10, 15 et 25% en masse. Les taux de charges classiquement utilisés et répertoriés dans la littérature sont compris dans cette gamme de valeurs [7-9]. De plus, le coût de revient des charges fluorées reste élevé, ce qui suggère l'utilisation d'un taux minimal. Ainsi au total, 12 formulations ont été préparées.

Le protocole expérimental employé a pour but d'incorporer les charges solides au sein du polymère organique et d'obtenir à la fois une dispersion homogène, et un mélange intime entre ces deux constituants organique et inorganique, qui conduiront à la formation d'un nouveau matériau unique dit composite. Pour cela, l'utilisation des ultrasons par le biais d'une canne à ultrasons est privilégiée [10, 11]. Dans un premier temps, le polymère organique et la charge solide étudiée sont pesés séparément. Les nanofibres sont ensuite incorporées manuellement à l'aide d'une spatule dans le bécher contenant le PDMSH. Une agitation manuelle permet de noyer la masse solide introduite au sein du polymère. Dans un deuxième temps, pour faciliter la dispersion et augmenter le volume et la fluidité du mélange, 30 mL de chloroforme sont ajoutés. Le mélange est ensuite sonifié pendant une demi-heure, à l'aide de la canne à ultrasons (puissance de 525 W). La dispersion des nanofibres au sein du PDMSH est ensuite appliquée grossièrement par drop-casting (dépôt de gouttes) à l'aide d'une pipette pasteur sur des substrats industriels fournis par SNECMA. Ces substrats revêtus seront utilisés ultérieurement pour les tests tribologiques. La Figure 106 présente des images de microscopie électronique à balayage d'un

des composites obtenus. L'incorporation et la répartition aléatoire, sans orientation privilégiée, des NFCs MER sont clairement visibles sur ces deux images.

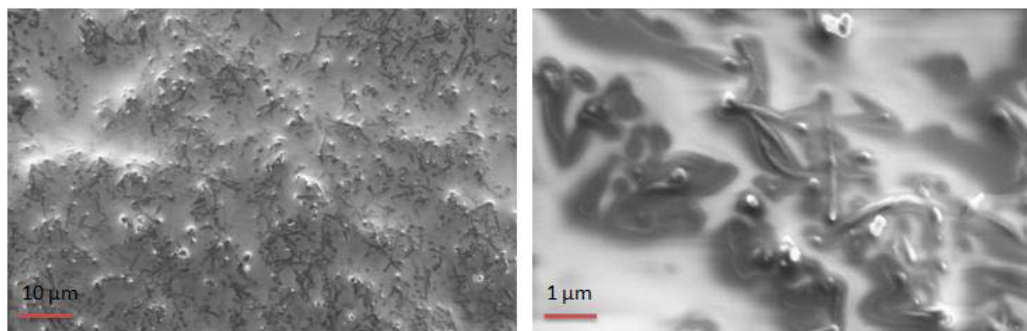


Figure 106 : Images MEB du composite PDMSH + 25% de NFCs MER

Après avoir formé ces composites, il s'agissait d'étudier leur stabilité thermique sous air. Des analyses thermogravimétriques sont effectuées dans les mêmes conditions de chauffe que celles utilisées pour les charges lubrifiantes non incorporées, à savoir  $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  mais dans ce cas jusqu'à 800 ou 1000°C pour achever la minéralisation du polysiloxane.

La Figure 107 regroupe les courbes ATG obtenues pour les différents composites.

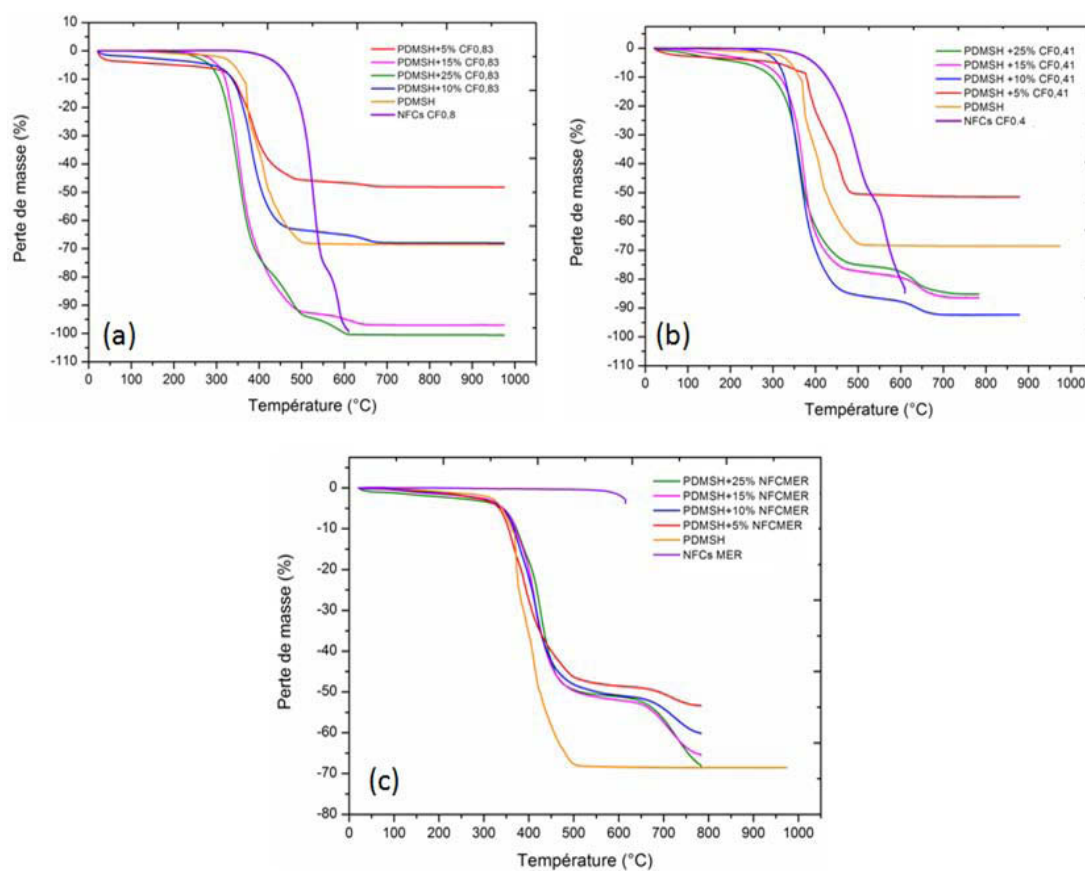


Figure 107 : Courbes ATG des nanocomposites à base de PDMSH et NFCs fluorées  $\text{CF}_{0,8}$  (a),  $\text{CF}_{0,4}$  (b) et non fluorées (c)

En observant chacune de ces figures, quelques remarques générales peuvent être faites. La première différencie le comportement thermique des composites formés de NFCs fluorées de ceux synthétisés à partir de NFCs vierges. En effet, la Figure 107(c) présente clairement pour l'ensemble des taux de charge testés une augmentation de la stabilité thermique des composites constitués de NFCs MER par rapport au PDMSH non chargé. Ceci n'est pas valable pour les composites formés de  $CF_{0,8}$  et  $CF_{0,4}$ , excepté pour un faible taux de charge de 5% (Figure 107(b)).

Les NFCs MER sont dans tous les cas plus stables thermiquement que les NFCs fluorées ; il était donc attendu que les composites constitués de NFCs vierges soient, à taux de charge comparable, plus stables thermiquement que d'autres formés de NFCs fluorées.

En s'intéressant maintenant aux composites chargés en nanocarbone fluoré, avec un taux de charge de 5%, les stabilités thermiques sont améliorées comparativement au PDMSH non chargé. Dans le cas des  $CF_{0,4}$ , le comportement thermique du composite s'apparente à celui de la charge fluorée seule, contrairement au cas des composites à base de  $CF_{0,8}$  composés d'une charge lubrifiante moins stable thermiquement et disposant de défauts morphologiques importants. Le taux de fluoration moins important conduit donc à de meilleures propriétés thermiques.

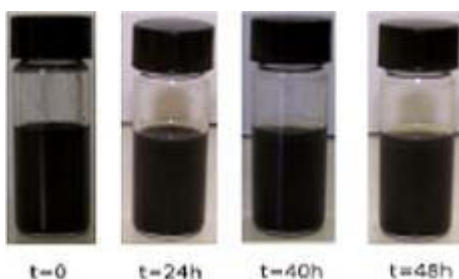
Après avoir discuté les résultats obtenus pour les composites formulés au laboratoire, l'étude réalisée sur un composite industriel mis en forme par ORAPI est abordée.

## **2.2 Composites préparés en industrie (ORAPI)**

Dans le cadre des formulations industrielles, un taux de fluoration unique a été sélectionné. En effet, au vu des comportements thermiques obtenus pour les composites constitués de NFCs fluorées  $CF_{0,4}$  et des différences mineures établies avec les composites formés de NFCs fluorées  $CF_{0,8}$ , ce taux de fluoration plus bas a été retenu. De plus, les caractéristiques intrinsèques d'un matériau d'une telle composition chimique sont intéressantes à plusieurs points de vue : i) les nanofibres de carbone fluorées présentent pour ce taux de fluoration un coefficient de frottement bas, de l'ordre de  $0,08 \pm 0,02$  à température ambiante et  $0,015 \pm 0,002$  à  $160^\circ\text{C}$ , ii) elles disposent de liaisons C-F covalentes, ce qui accroît leur stabilité thermique jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , température à partir de laquelle la décomposition du matériau commence par rupture de liaisons C-F (défluoration thermique), iii) d'un point de vue synthèse, la production de  $CF_{0,4}$  nécessite une quantité de fluor moindre comparativement à un composé  $CF_{0,8}$  ; cet avantage économique est à prendre en considération du fait du coût du fluor.

L'étude industrielle a ainsi été menée avec des NFCs fluorées possédant un taux de fluoration de 0,4. La première étape consiste là aussi à disperser les NFCs  $CF_{0,4}$  au sein de la matrice PMPS. Pour cela, un mélange de solvants judicieusement choisi par ORAPI à l'aide des paramètres de solubilité relatif à la théorie d'Hansen [12, 13] a été utilisé pour lier la résine PMPS et les charges fluorées solides. La dispersion s'effectue à l'aide d'une canne à ultrasons, plus puissante et efficace qu'une cuve. Ce

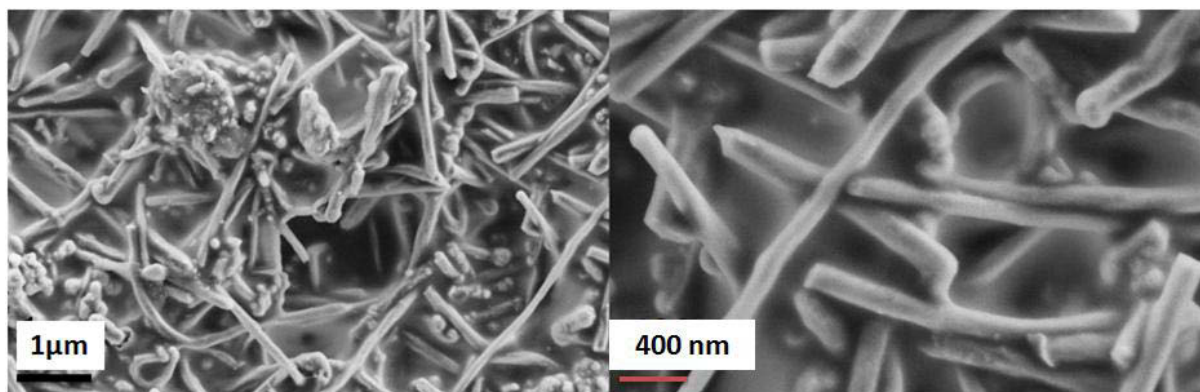
protocole aboutit à une dispersion stable des nanofibres de carbone fluorées au sein de la résine polysiloxane, comme le montre la Figure 108. En effet, il peut être noté que même après plusieurs jours, le mélange NFCs fluorées / résine PMPS / solvants ne présente pas de ségrégation (décantation). Aucune sédimentation n'est clairement visible ; les nanofibres ne se déposent pas sur les parois du flacon. La dispersion est stable, facilitant la mise en forme des films sur le substrat.



**Figure 108 : Evolution au cours du temps de la dispersion de NFCs fluorées dans une résine PMPS**

Les vernis formulés par ORAPI correspondent bien à une dispersion de lubrifiants solides dans un liant organique, l'ensemble étant en suspension dans un mélange de solvants. Toutefois, il est à noter que leurs formulations font intervenir des additifs (type additif d'accroche, dispersant ou autres) dont nous ignorons la composition et parfois le rôle précis pour des soucis de confidentialité. Pour les mêmes raisons, les formulations exactes utilisées ne sont pas dévoilées dans ce manuscrit. De par ce contexte et l'impossibilité qui en résulte de corréler nos résultats avec les paramètres de formulation, un seul des composites formulés par ORAPI a été étudié intensivement.

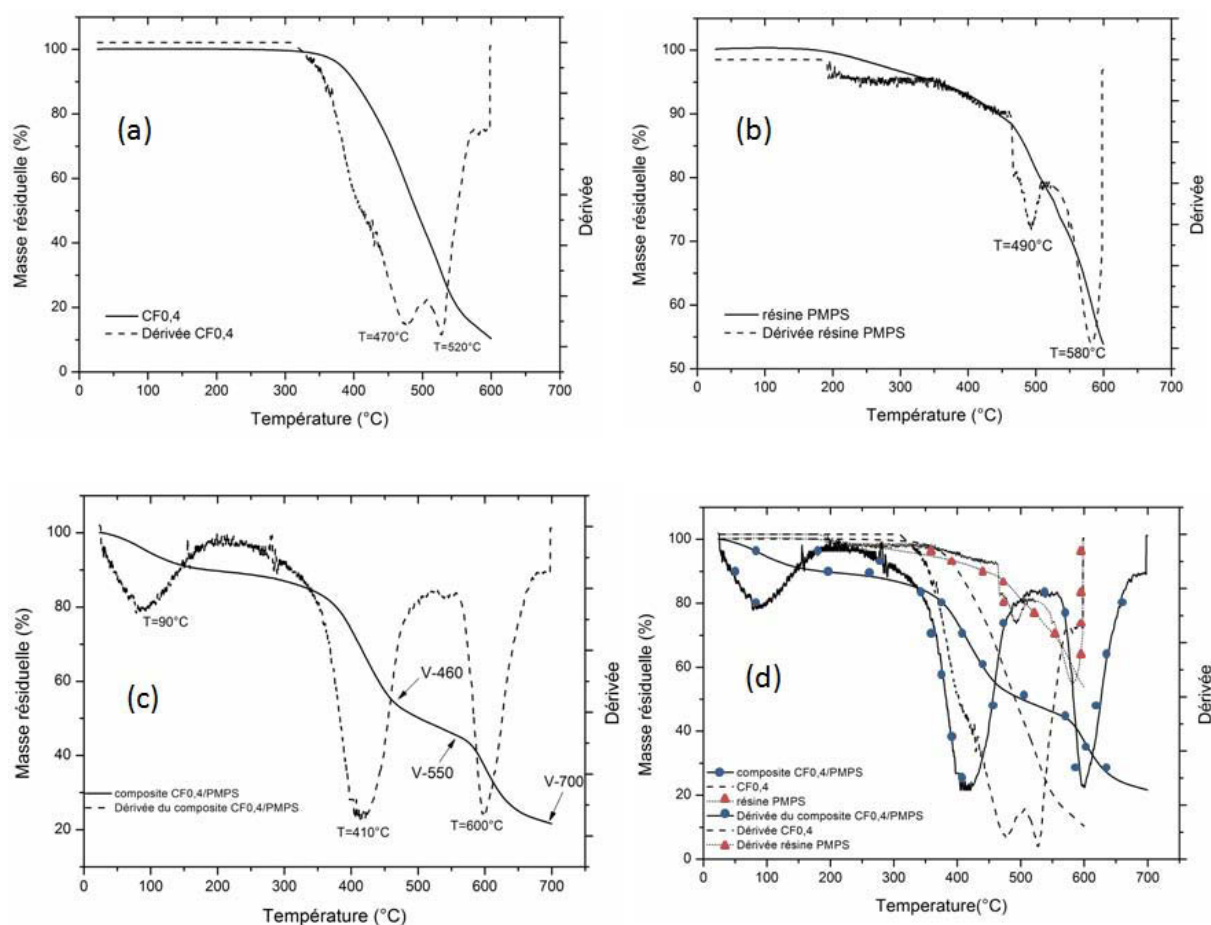
La Figure 109 montre des images MEB de ce composite NFCs fluorées  $CF_{0.4}$ /PMPS. Celles-ci indiquent en premier lieu l'homogénéité du dépôt. En effet, les nanofibres sont réparties au sein de la résine polydiméthylsiloxane de façon aléatoire sans aucune orientation préférentielle et sont situées sur toute la surface du substrat. Elles présentent de plus une excellente mouillabilité au sein de la résine, ce qui indique une bonne imprégnation des nanofibres et est caractéristique de la formation d'un composite.



**Figure 109 : Images MEB du composite NFCs fluorées  $CF_{0.4}$ / PMPS**

Si le composite formé est homogène, présentant des nanofibres totalement recouvertes de la résine organique, il s'agit maintenant de caractériser ce nouveau matériau afin de déterminer ses propriétés intrinsèques, notamment en terme de stabilité thermique.

La Figure 110 présente ainsi les courbes ATG obtenues sous air pour les différents précurseurs ainsi que pour le composite NFCs fluorées / PMPS. En effet pour comprendre le comportement thermique du composite, ceux des nanofibres fluorées utilisées et de la résine PMPS sont également étudiés. Les analyses sont effectuées sous air jusqu'à 700°C avec une vitesse de chauffe de 2°C.min<sup>-1</sup>. Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons parfois la notation « CF<sub>0,4</sub> » qui fera référence aux NFCs fluorées CF<sub>0,4</sub> utilisées pour cette formulation.



**Figure 110 : Courbes ATG des CF<sub>0,4</sub> (a), de la résine PMPS (b), du composite CF<sub>0,4</sub>/PMPS (c) et une superposition des trois courbes (d). Les courbes dérivées aident à repérer les températures caractéristiques de décomposition.**

La Figure 110(a) décrit le comportement thermique des nanofibres CF<sub>0,4</sub> sous air jusqu'à 700°C. La courbe ATG présente deux principales pertes de masse, assimilées d'une part à la défluoration des nanofibres pour la plus basse température (vers 470°C) et d'autre part à l'oxydation du cœur carboné non fluoré par l'air environnant (autour de 520°C). La courbe dérivée indique clairement ces deux phénomènes par la présence de deux minima bien définis. La Figure 110(b) montre l'évolution de la masse résiduelle de résine PMPS vierge, sans incorporation de CF<sub>0,4</sub> en fonction de la température. La

décomposition du liant organique commence dès 200°C et est ensuite progressive jusqu'à 600°C. Le comportement thermique du composite CF<sub>0,4</sub>/résine PMPS a également été étudié dans les mêmes conditions. Trois décompositions majeures, bien marquées par la courbe dérivée (Figure 110(c)), sont repérées : la première apparaît autour de 90°C et est attribuée à l'évaporation des solvants résiduels. Puis à 410°C et 600°C, deux autres phénomènes indépendants ont lieu. Afin de mieux comprendre l'évolution thermique du composite et pour tenter d'attribuer chacune des décompositions au comportement de l'un ou l'autre des précurseurs utilisés, les différentes courbes ATG sont superposées (Figure 110(d)). Aucune correspondance évidente entre les évolutions thermiques des fibres CF<sub>0,4</sub> ou de la résine PMPS ne peut être établie de manière définitive avec celle du composite. Les minima des courbes dérivées ne correspondent pas de façon précise, ce qui met en exergue la nature unique du nouveau composite créé, qui possède un comportement thermique différent de celui des fibres fluorées et de la résine PMPS. Pour interpréter le mécanisme de dégradation thermique intervenant pour ce composite, des caractérisations complémentaires ont été effectuées.

### **3 Caractérisations physico-chimiques avant et après traitement thermique d'un composite industriel**

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour interpréter les deux principales décompositions thermiques du composite. Il peut s'agir d'une minéralisation de la résine PMPS avec perte des groupements méthyles et phényles, d'une défluoration ou d'une oxydation du cœur carboné des NFCs fluorées qui n'interviendrait pas pour ces deux dernières hypothèses aux mêmes températures de décomposition que pour les fibres CF<sub>0,4</sub> seules, du fait de l'interaction forte avec le liant organique. Pour vérifier ces suppositions et comprendre le mécanisme de dégradation thermique, des techniques de caractérisation complémentaires ont été utilisées : DRX, RMN du solide multi-noyaux (<sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>21</sup>Si, <sup>1</sup>H), spectroscopie Raman, MEB et MET. Ces caractérisations ont été effectuées sur divers échantillons. En effet, en se référant à la courbe ATG de la Figure 110(c), des traitements thermiques de différentes températures ont été menés sur le composite CF<sub>0,4</sub>/résine PMPS à savoir 460, 550 et 700°C. Les échantillons correspondants sont respectivement notés V-460, V-550 et V-700. Le composite initial CF<sub>0,4</sub>/résine PMPS sera noté V-0. Choisis car ils correspondent à des températures de traitement situées avant ou après les deux principales décompositions de V-0, ils permettront de par les caractérisations physico-chimiques qui seront discutées, d'apporter des réponses au mécanisme de décomposition thermique de ce dernier.

La Figure 111 présente les diffractogrammes de rayons X des différents échantillons : deux pics centrés à 12° et 41,5° en 2θ sont observés pour les CF<sub>0,4</sub>, et sont respectivement assimilés aux plans réticulaires (001) et (100) d'une matrice fluorographite dans un système hexagonal. Ces pics coexistent avec la raie caractéristique du cœur carboné non fluoré des CF<sub>0,4</sub>, visible à 2θ = 26,4°,

correspondant au plan (002) du graphite ( $d = 0,34$  nm). Ce dernier pic est observé pour tous les composites traités à 460, 550 et 700°C, indiquant ainsi la présence de carbone graphitique jusqu'à 700°C. Les pics caractéristiques des parties fluorographitiques sont présents, mais moins visibles ou moins intenses au fur et à mesure du traitement thermique et de l'augmentation de température, suggérant une défluoration. Ceci s'observe clairement avec la raie (100) dont l'intensité diminue progressivement lorsque la température de traitement augmente, indiquant ainsi une amorphisation de la matrice fluoro-carbone ou sa décomposition progressive.

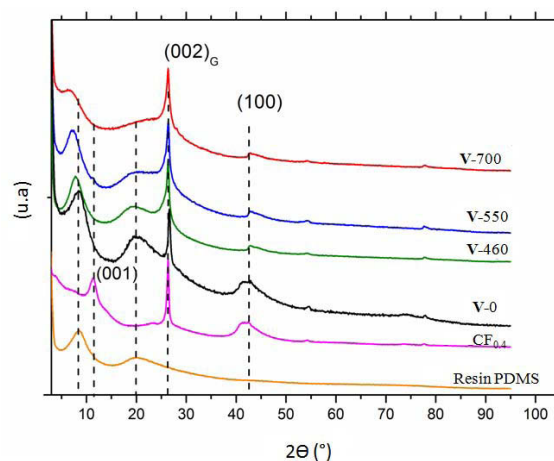


Figure 111 : Diffractogrammes de rayons X de la résine PMPS, des nanofibres fluorées  $CF_{0,4}$ , de V-0, V-460, V-550 et V-700

Le diffractogramme de la résine PMPS comporte deux pics centrés à 8° et 20° en  $2\theta$ . Le premier est également observé pour V-0, et légèrement décalé dans le cas de V-460, V-550 et V-700. Le pic à 20° est aussi clairement visible pour V-0, puis décroît progressivement en intensité lorsque la température de traitement augmente. Ces observations témoignent d'une organisation structurale de la résine.

La spectroscopie Raman confirme la présence de carbone graphitique comme le montre la Figure 112. En effet, deux bandes de vibration sont observées sur les spectres, l'une vers 1345  $cm^{-1}$  attribuée au mode de vibration D, l'autre vers 1570  $cm^{-1}$  assimilée à la bande G.

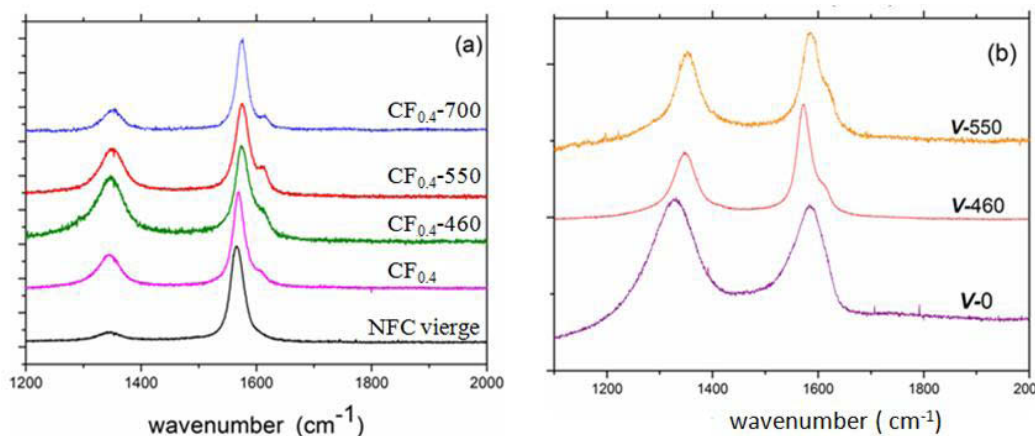


Figure 112 : (a) Spectres Raman des NFCs vierges, des nanofibres  $CF_{0,4}$ , et des  $CF_{0,4}$  traitées à 460°C, 550 °C et 700°C, et ceux des composites : non traité (V-0) et traités thermiquement (V-460, V-550) (b)



L'intensité de la bande D croît avec la quantité de défauts présents dans le réseau graphitique. Or la création d'une liaison covalente entre un atome de carbone de ce réseau et un atome de fluor, peut être considérée comme un défaut, la diffusion Raman ne ciblant que le réseau carboné. Ainsi, la fluoration conduit à une augmentation de l'intensité de la bande D. Ceci est quantifié à l'aide du rapport  $I_D/I_G$  qui reflète le taux de désordre du matériau.

Pour une meilleure comparaison, les nanofibres fluorées ont été traitées thermiquement dans les mêmes conditions que le composite  $CF_{0,4}$ /résine PMPS, c'est-à-dire à 460, 550 et 700°C (Figure 112(a)). Tout d'abord, après un traitement thermique à 460°C (le produit est noté  $CF_{0,4}$ -460), l'intensité relative de la bande D augmente de manière significative par rapport aux nanofibres  $CF_{0,4}$ . En effet, le Tableau 14 indique une augmentation du rapport  $I_D/I_G$ , avec un changement de 0,74 pour les nanofibres  $CF_{0,4}$  à 1,71 pour ces mêmes nanofibres traitées à 460°C.

**Tableau 14 : Rapports  $I_D/I_G$  déterminés à l'aide des spectres Raman**

Température de traitement thermique T (°C)	$I_D/I_G$	
	$CF_{0,4}$ -T	V-T
0	0,74	2,11
460	1,71	0,88
550	0,58	1,22
700	0,32	
$I_D/I_G$ NFCs vierges : 0,19		

Dans un deuxième temps, des traitements thermiques à 500°C et 700°C ont été menés ; l'intensité relative de leur bande D est inférieure à celle des nanofibres  $CF_{0,4}$  et  $CF_{0,4}$ -460. Le spectre  $CF_{0,4}$ -700 est celui se rapprochant le plus de la signature des nanofibres de carbone non fluorées, avec un rapport  $I_D/I_G$  égal à 0,32 et une longueur de cohérence  $L_a$  selon l'axe a égale à 13,9 nm. Les NFC non fluorées ont un rapport  $I_D/I_G$  égal à 0,19 et une longueur de cohérence  $L_a$  de 23 nm. La défluoration thermique élimine les tubes externes fluorés, mais de manière incomplète. Ainsi les atomes de fluor restants sont répartis dans le volume entier du résidu, et induisent du désordre.

Lorsque les nanofibres fluorées sont incorporées dans la résine PMPS, les signatures des spectres Raman sont complètement différentes. Les traitements thermiques n'influencent pas le composite de la même manière que pour les fibres  $CF_{0,4}$  comme le montre la Figure 112(b). Tout d'abord, les bandes D et G sont relativement larges, indiquant probablement un « effet écran » de la résine. Le taux de désordre semble important à la vue des rapports  $I_D/I_G$  obtenus, mais évolue au cours des traitements thermiques. En effet, après traitement à 460°C, l'intensité relative de la bande D et par la même occasion le taux de désordre de V-460, est significativement réduit lorsqu'il est comparé à V-0. Ce comportement est différent de celui observé précédemment avec  $CF_{0,4}$  et  $CF_{0,4}$ -460. A cette température, dans le cas du composite, « l'effet écran » de la résine PMPS est moins efficace du fait de l'évolution chimique de la matrice organique (minéralisation). De plus, la défluoration des nanofibres



fluorées est à ce stade entamée, ce qui pourrait aider à la diminution du taux de désordre. Ainsi dans ce cas, le traitement thermique aboutit à une meilleure organisation du composite comparativement à celle de V-0. A 550°C, la minéralisation de la résine et la défluoration des  $\text{CF}_{0,4}$  se poursuivent. Le spectre Raman indique la présence d'atomes de carbone avec plus de défauts structuraux ( $I_D/I_G = 1,22$ ). A 700°C, du fait de l'importante fluorescence, le spectre Raman obtenu est inexploitable.

Afin de mieux interpréter l'évolution en température du composite, une étude a été menée par couplage ATG-FTIR. Ainsi, les gaz de décomposition issus du matériau analysé par l'ATG (en l'occurrence le composite) sont transférés à travers un tube chauffant dans une cellule de gaz et sont analysés par spectroscopie infrarouge. Un spectre IR est acquis environ toutes les trois minutes. L'analyse thermique s'effectue sous atmosphère d'oxygène (débit de 40 mL.min<sup>-1</sup>) et une chauffe jusqu'à 700°C est programmée, à raison de 10°C.min<sup>-1</sup>. Les résultats IR sont présentés en Figure 113 ; la courbe ATG obtenue est identique à celle discutée en Figure 110(c) et ne sera pas représentée ici. La Figure 113(a) montre une cascade de spectres IR correspondant à l'enregistrement des gaz émis pendant la décomposition thermique du composite. En Figure 113(b), des spectres IR isolés à différentes températures ( $T = 0, 200, 380, 580$  et 700°C) sont exposés pour une meilleure observation et interprétation des phénomènes mis en jeu.

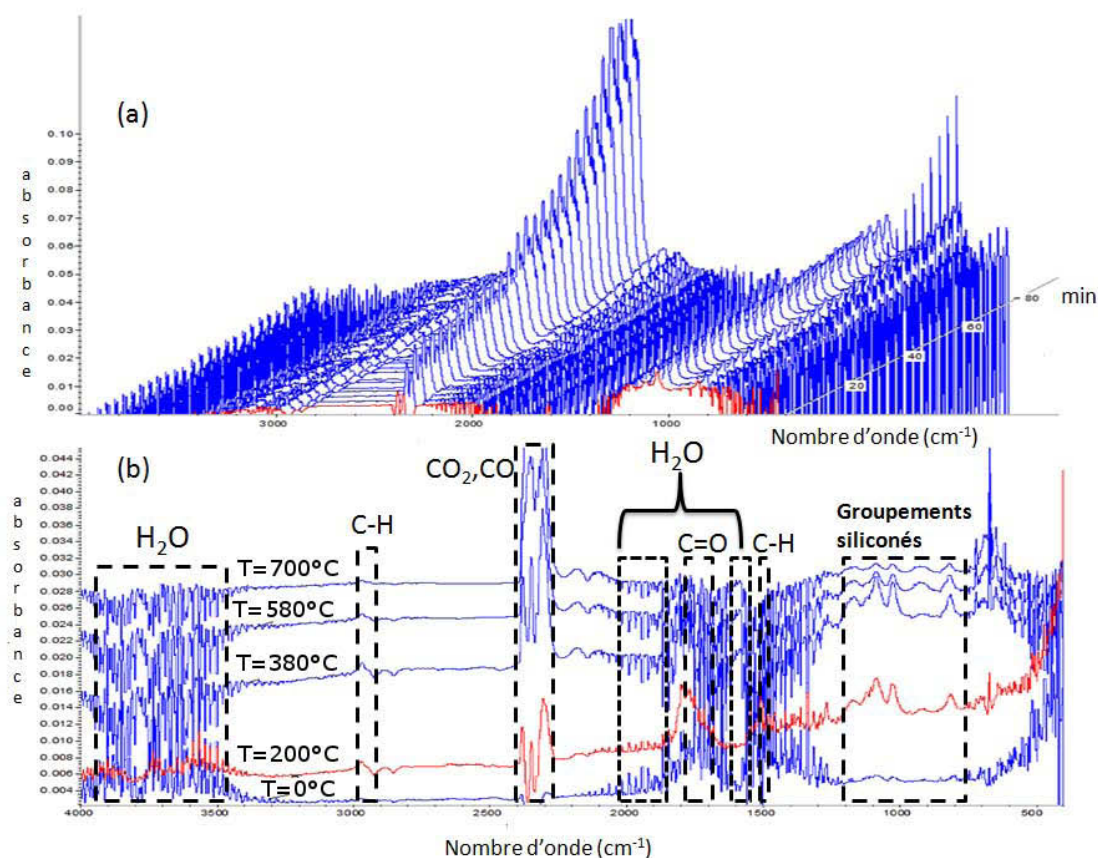


Figure 113 : Spectres IR du composite pendant sa décomposition thermique avec une représentation en cascade (a) et quelques spectres isolés à différentes températures (b)

Tout d'abord, pendant les vingt premières minutes seuls les pics relatifs à la présence d'eau sont observés sur le spectre ( $T = 0^{\circ}\text{C}$ ) autour de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , entre  $1800$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$ , et après  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Dès  $200^{\circ}\text{C}$ , des groupements de type silicones sont détectés (entre  $860$  et  $1260\text{ cm}^{-1}$ ) ; ce sont des espèces volatiles à courtes chaînes et composées au maximum de cinq motifs Si-O [4]. Les bandes de vibration localisées à  $1470$  et  $2975\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des groupements aliphatiques C-H, c'est-à-dire de faibles chaînes d'hydrocarbures [14] correspondant notamment aux groupements méthyles présents dans la résine PMPS et qui sont éliminés au cours du traitement thermique. A ce stade, la minéralisation de la résine a clairement débuté. Une bande intense est observée à  $1720\text{ cm}^{-1}$  et est assimilée au groupement carbonyle C=O. La forte intensité de cette bande n'est pas directement reliée à la quantité de carbonyle, mais est due au coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$ , très important pour cette fonction organique.

A  $380^{\circ}\text{C}$ , les quantités de C-H aliphatiques et de groupements carbonyles émises sont beaucoup moins importantes. Du dioxyde et du monoxyde de carbone matérialisés par le pic à  $2200\text{ cm}^{-1}$  sont présents dans le flux de gaz à la suite de la combustion. De plus, l'intensité des pics correspondant aux groupements siliconés ( $860$ - $1260\text{ cm}^{-1}$ ) est inchangée, ce qui signifie que les chaînes siloxanes ne se décomposent pas plus vite qu'à  $200^{\circ}\text{C}$ . La minéralisation se poursuit de la même manière.

A  $580^{\circ}\text{C}$ , le dioxyde de carbone est majoritairement présent dans le flux de gaz. Les groupements phényles de la résine PMPS ont probablement été éliminés, mais le processus d'oxydation trop rapide ne permet pas d'observer ce dégagement. En effet après  $400^{\circ}\text{C}$ , de moins en moins de gaz caractéristiques des groupements siliconés sont visibles, comme le montrent les spectres à  $580^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$ . Ceci laisse suggérer que plus aucune espèce volatile siliconée n'est émise, et que les groupements Si-O résiduels restent confinés dans le milieu sous forme solide, i.e. sous forme de silice, conséquence de la minéralisation. Cette étude brosse un premier scénario des changements induits thermiquement.

Des mesures de RMN du solide ont également été effectuées en ce qui concerne les noyaux spécifiques soit de la résine PMPS ( $^{29}\text{Si}$  et  $^1\text{H}$ ), soit des carbones fluorés ( $^{19}\text{F}$ ) ; les deux composants disposent aussi du noyau de carbone ( $^{13}\text{C}$ ). Les échantillons V-0, V-460, V-550 et V-700 sont donc également analysés par cette technique. Un échantillon additionnel est discuté, il s'agit du V-250, c'est-à-dire le composite traité à  $250^{\circ}\text{C}$ .

La partie suivante portera sur des unités formulaires autour des atomes de silicium, c'est-à-dire en bout de chaîne (M), au milieu (D), trifonctionnelle (T) et tétrafonctionnelle (Q), les deux dernières étant des groupes de ramification. La notation conventionnelle est utilisée pour les sites siliconés, à savoir Mn ( $\text{Mn} = \text{R}_3\text{-Si-OR}'$ ), Dn ( $\text{Dn} = \text{R}_2\text{-Si-(OR}')$ ), Tn ( $\text{Tn} = \text{R-Si-(OR}')$ ) et Qn ( $\text{Qn} = \text{Si(OR}')$ ) où n représente le nombre de pontage des atomes d'oxygène autour de l'atome de silicium [15, 16]. Les bandes de résonance pour le noyau  $^{29}\text{Si}$  sont attendues à des déplacements chimiques entre 7 et 9

ppm, -17 et -22 ppm, -55 et -65 ppm pour respectivement M, D et T lorsque R est un groupement méthyle. Lorsque R est un groupement phényle, la gamme attendue est -10,  $-42 \pm 3$ ,  $\approx -78$  ppm respectivement. Nous discuterons en premier lieu l'évolution de la matrice organique au cours du traitement thermique.

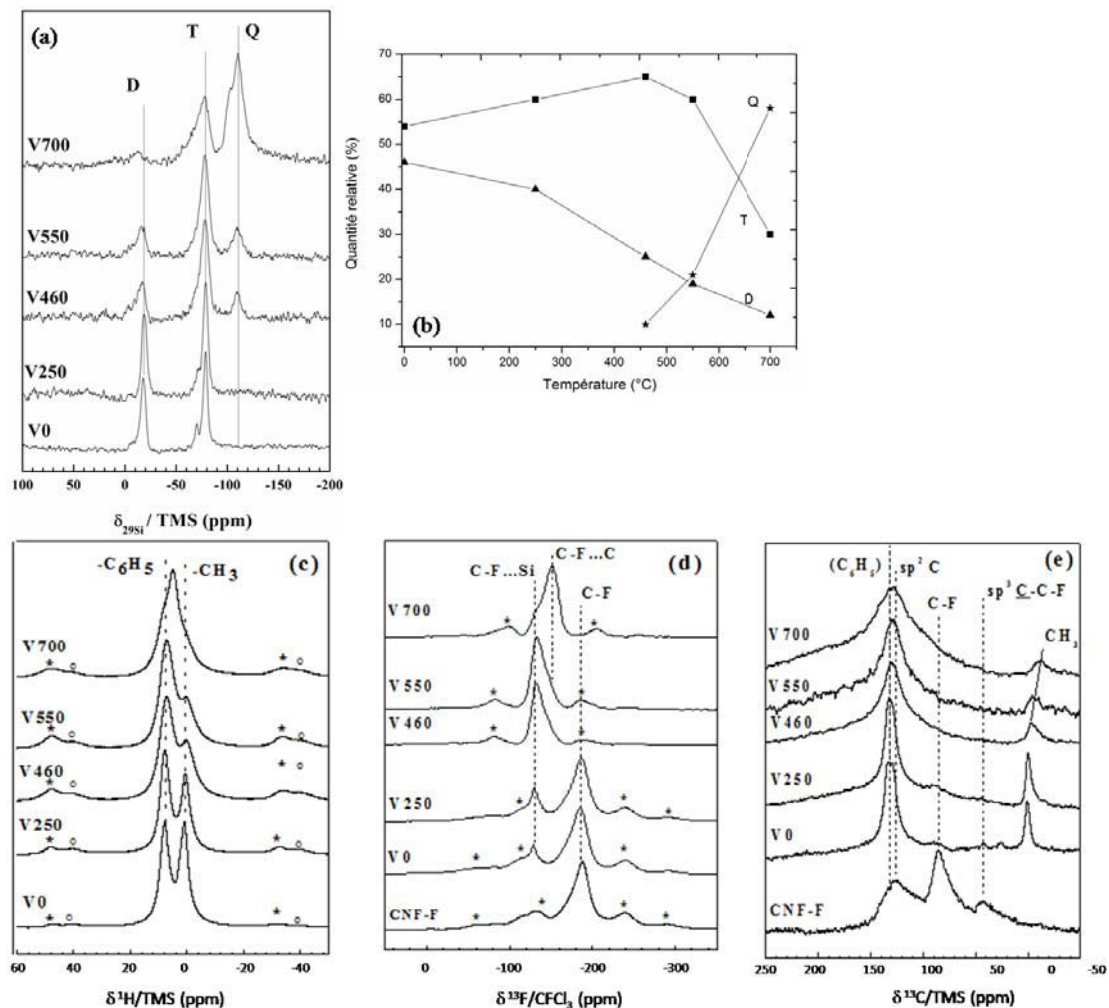


Figure 114 : Spectres RMN MAS du solide du composite initial (V-0) et du composite traité thermiquement à 250, 460, 550 et 700°C, spectre du  $^{29}\text{Si}$  avec une vitesse de rotation de 10kHz (a), pourcentage correspondant aux résonances  $^{29}\text{Si}$  (b),  $^1\text{H}$  à 12kHz (c),  $^{19}\text{F}$  à 14kHz (d) et  $^{13}\text{C}$  à 10kHz (e) ; \* et ° marquent les bandes de vibration

La Figure 114(a) montre les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenus avec une vitesse de rotation de 10 kHz. Dans le cas du composite de départ (V-0), non traité thermiquement, l'absence de résonance aux alentours de 9 ppm, assimilée aux motifs siloxanes en bout de chaîne de la forme  $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ , où R est un groupement phényle ou méthyle, indique que ce composite présente une longueur de chaîne importante. Les bandes à -18 et -78 ppm font respectivement références aux deux types de groupements siloxanes  $\text{O}_{1/2}\text{SiR}_2\text{O}_{1/2}$  (noté Dn) et  $\text{O}_{1/2}\text{SiRO}_{1/2}$  (Tn). Ceci implique un fort degré de réticulation, d'autant plus que le pourcentage relatif de groupements T est de 55% (Figure 114(b)) ; cette valeur a été extraite des déconvolutions des spectres RMN, en utilisant des fonctions lorentziennes. Le traitement thermique à 250°C entraîne une légère augmentation de ce pourcentage (60%). En revanche, des changements radicaux sont observés après un traitement thermique supérieur

ou égal à 460°C. L'intensité des raies de type D continue à décroître progressivement, pour atteindre une valeur proche de 10%. Les parties linéaires du polymère sont perdues et/ou greffées, formant ainsi des groupements de type T. Le nombre de réticulations à travers le site T atteint un maximum à 460°C, selon l'intensité de la raie correspondante. De plus, dès 460°C, une bande supplémentaire à -110 ppm apparaît et augmente en intensité lorsque la température croît. Cette bande est assimilée à  $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_3\text{OR}$  et plus précisément aux groupes  $\text{SiO}_4$  ( $\text{Q}_4$ ).  $\text{Q}_4$  représente la bande la plus importante après un traitement thermique à 700°C. Ainsi, l'évolution thermique de la résine PMPS s'effectue en plusieurs étapes. En premier lieu, dans la plage 250-460°C, une réticulation des chaînes est observée, de même qu'une perte des unités  $\text{O}_{1/2}\text{SiR}_2\text{O}_{1/2}$ , pour en former d'autres de type  $\text{O}_{1/2}\text{SiRO}_{1/2}\text{O}_{1/2}$ . En accord avec les résultats d'ATG-FTIR, cette conversion s'effectue avec la formation des gaz CO et  $\text{CO}_2$ , c'est-à-dire par décomposition (combustion) dans l'air des groupements méthyles et phényles. Afin d'extraire des informations sur ces groupes et leurs évolutions au cours des différents traitements thermiques, des mesures RMN MAS du  $^1\text{H}$  ont été menées avec une vitesse de rotation de 12 kHz (Figure 114(c)). Le spectre de V-0 présente deux raies d'intensité similaire, et des déplacements chimiques à 7,8 et 1,0 ppm, qui sont respectivement assimilés à des noyaux  $^1\text{H}$  dans des groupements phényles et méthyles. La quantité de groupes  $-\text{CH}_3$  diminue de façon continue en fonction de la température de traitement, alors que les groupes phényles visibles, ne semblent pas ou peu affectés jusqu'à 550°C ; les groupes phényles sont majoritaires. Toutefois, à 700°C, le spectre RMN diffère avec une bande à 5,2 ppm, donc située dans une zone intermédiaire entre les valeurs typiques des  $-\text{CH}_3$  et des  $-(\text{C}_6\text{H}_5)$ . La combustion des groupes méthyles conduit ainsi à la formation de monoxyde et de dioxyde de carbone, comme présenté dans l'analyse ATG-FTIR. La formation de ces gaz est d'autant plus importante lorsque ce sont des groupements phényles (plus riches en atomes de carbone) qui réagissent avec l'oxygène à haute température.

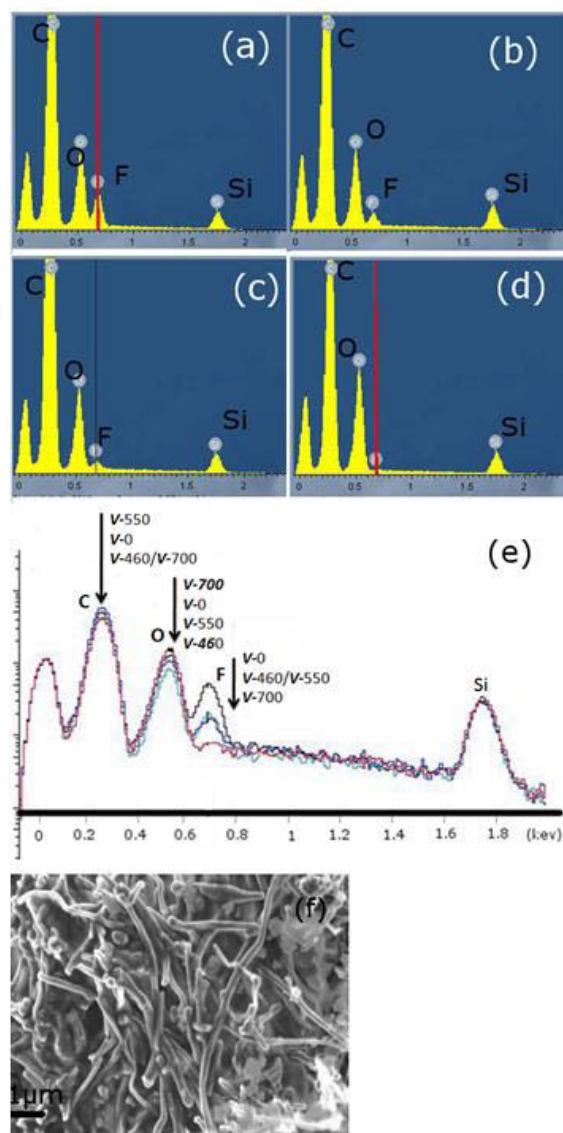
Les nanofibres de carbone fluorées disposent de liaisons C-F covalentes, sans aucune influence due à la faible courbure du matériau. Le déplacement chimique mesuré à -190 ppm pour le  $^{19}\text{F}$  est caractéristique de la covalence de cette liaison. Une bande additionnelle est observée à -130 ppm, lorsque les NFCs fluorées sont incorporées dans la résine PMPS. De faible intensité pour V-0 et V-250, cette raie domine largement les spectres pour V-460 et V-550. Une seconde raie à -152 ppm apparaît comme un léger épaulement pour V-460 et V-550. Les intensités relatives des bandes à -130 et -152 ppm sont inversées dans le cas de V-700 : celle à -152 ppm est la plus intense. Les données soulignent que des atomes de fluor sont encore présents jusqu'à 700°C. Néanmoins, leur interaction avec les atomes de carbone change au cours des traitements thermiques. Les déplacements chimiques de -130 et -152 ppm n'ont jamais été mesurés pour les nanofibres fluorées, ni pour d'autres fluorures de graphite [17-22]. La plus proche valeur est -120 ppm, caractéristique des groupements  $\text{CF}_2$  pour les carbones fluorés. Toutefois, les spectres du  $^{13}\text{C}$  permettront de rejeter cette hypothèse, car pour ce noyau, les groupements  $\text{CF}_2$  sont présents pour un déplacement chimique de 110 ppm. Or aucune raie

n'est visible à cet endroit (Figure 114(e)). L'hypothèse de l'interaction entre les atomes de fluor localisés sur les tubes externes des nanofibres et la matrice organique peut être proposée. Il peut s'agir d'un affaiblissement de l'interaction carbone/fluor, qui aboutirait par conséquent à une augmentation du déplacement chimique pour le noyau  $^{19}\text{F}$ . Cette hypothèse est étayée par l'absence de la bande à -130 ppm pour les NFCs fluorées. Les bandes à -130 et -152 ppm peuvent être assimilées à une localisation différente des atomes de fluor au sein des fibres. Ces atomes étant situés sur les tubes extérieurs, l'interaction avec la matrice organique est maximale ( $\text{C-F}\dots\text{Si}$ , en Figure 114(d)). D'autre part, pour des atomes de fluor localisés dans le cœur de la fibre, cette interaction est faible voire nulle ( $\text{C-F}\dots\text{C}$ ).

La raie à 88 ppm, sur les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  des NFCs fluorées, de V-0 et V-250, liée au caractère covalent de la liaison C-F [17, 19-22], disparaît après un traitement thermique de 460, 550 et 700°C. La même observation peut être faite pour la bande à 42 ppm, relative aux carbones  $sp^3$  non fluorés en faibles interactions avec une liaison C-F voisine ; cette bande est typique de la structure type  $(\text{C}_2\text{F})_n$ . Toutes ces observations montrent clairement la défluoruration thermique des fibres. Toutefois, celle-ci n'est pas complète, comme l'indiquent les spectres du  $^{19}\text{F}$ .

Les données du noyau  $^{13}\text{C}$  donnent des informations complémentaires sur l'évolution de la matrice organique. La raie caractéristique des groupes méthyles apparaît à 0 ppm et diminue progressivement avec la température. La principale raie des spectres  $^{13}\text{C}$  pour V-460, V-550 et V-700 est mesurée entre 128 et 132 ppm. Ces valeurs sont liées soit à l'interaction du carbone avec du fluor pour V-500 et V-700, soit à des groupements phényles de la résine PMPS pour V-0 et les échantillons traités à basse température. La forme de cette raie change pour une température supérieure à 460°C ; elle devient de plus en plus large et le déplacement chimique diminue en raison de la conversion/suppression des groupements phényles. En accord avec les mesures par RMN du  $^{19}\text{F}$ , les spectres  $^{13}\text{C}$  confirment la présence de fluor pour une température de traitement de 700°C. De plus, un élargissement de la raie du spectre  $^{13}\text{C}$  est observé pour V-700 et pourrait être lié à une défluoruration partielle qui résulterait en une phase carbonée conductrice. Les électrons de conduction gênent les mesures RMN et entraînent ainsi toujours un élargissement, comme dans le cas du graphite pur pour lequel la largeur à mi hauteur peut être de plusieurs centaines de ppm. Le déplacement chimique qui en résulte est ensuite de 128 ppm, décalé par rapport à celui du graphite pur (120 ppm) en raison de l'interaction avec les atomes de fluor résiduels dans le cœur de la fibre. Ainsi, le composite obtenu après un traitement thermique de 700°C peut être décrit comme étant constitué de quelques atomes de fluor situés dans tout le volume des nanofibres restantes. La principale interaction est l'hyperconjugaison avec des atomes de carbone voisins non fluorés, plutôt qu'avec la couche de silice extérieure. Le déplacement chimique mesuré en  $^{19}\text{F}$  est de -152 ppm, soit plus élevé que pour des liaisons C-F covalentes (-190 ppm pour NFCs fluorées) mais plus faible que pour du fluor en interaction avec la matrice polymérique (comme V-460 et V-550).

Suite à ces études structurales, nous nous sommes intéressés à la morphologie du composite notamment en utilisant des techniques de microscopie électronique.



**Figure 115 : Spectres EDX de V-0 (a), V-460 (b), V-550 (c) et V-700 (d) ; comparaison des spectres (e) ; image MEB de V-700 (f)**

La spectroscopie de rayons X à dispersion énergétique (EDX) couplée au MEB, donne des informations, semi-quantitatives car réalisées sur des échantillons non parfaitement plans, sur la composition chimique des différents composites. Le composite initial V-0 présente une texture de surface similaire à celle décrite précédemment (paragraphe 2.2) : une bonne mouillabilité des nanofibres au sein de la résine, pas d'orientation préférentielle et une distribution homogène des NFCs fluorées en surface. Des analyses EDX ont été effectuées sur ce matériau et sont illustrées en Figure 115(a). Les mesures ont été faites d'une part sur une zone localisée correspondant à une fibre isolée et d'autre part sur une zone plus large de manière à extraire une composition moyenne de l'environnement sélectionné. Il est à noter la bonne concordance des résultats, quelle que soit la taille



de la zone étudiée. Les différents spectres EDX obtenus sont superposés en Figure 115(e). Le premier pic à 0,05 keV correspond au « pic sans perte de masse » et constitue une référence.

Les analyses de cette figure sont en corrélation avec les autres caractérisations, permettant ainsi de fournir une explication à l'évolution structurale du composite en fonction de la température. Les spectres EDX identifient les pics caractéristiques du carbone, de l'oxygène, du silicium, mais aussi celui du fluor, qui est clairement visible. Ceci confirme l'évolution chimique de la résine au cours du traitement thermique. A 460 et 550°C, les spectres EDX soulignent la présence de carbone, d'oxygène, de silicium et de fluor, mais avec un pourcentage relatif de fluor clairement diminué (Figure 115(b) et (c)). Après un traitement à 700°C, la forme tubulaire des nanofibres est maintenue (Figure 115(f)). Toutefois, le fluor n'est plus présent, excepté à l'état de traces (Figure 115(d)). A cette température de traitement, la combustion dans l'air des fibres doit se produire de manière importante. Cependant dans nos cas, le maintien d'une certaine cristallinité des nanofibres comme le montrent la spectroscopie Raman et les diffractogrammes de rayons X, laisse envisager un effet protecteur de la silice vis-à-vis des nanofibres de carbone résiduelles, qui limiterait ainsi la diffusion de l'oxygène au niveau du carbone, et le protégerait. Au cours du traitement thermique, la couche organique siliconée devient de plus en plus dense et se transforme en silice.

Le schéma 1 facilite la compréhension des différentes étapes du mécanisme mis en jeu.

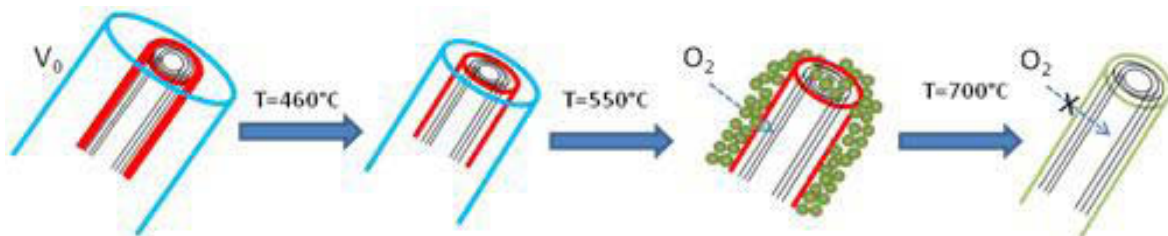


Schéma 2 : Evolution de V-0 en fonction de la température

Tout d'abord, V-0 est formé de nanofibres fluorées  $CF_{0,4}$  bien dispersées dans une résine PMPS. Dans le cas des nanofibres fluorées par  $F_2$ , les atomes de fluor sont localisés principalement sur les couches externes des nanofibres, le cœur restant intact. A partir de 460°C, la défluoration des fibres est amorcée sous forme d'espèces volatiles telles que  $CF_2$ ,  $CF_4$  et/ou  $C_2F_6$ . De plus, les solvants résiduels utilisés lors de la formulation du composite sont évaporés. Ceci explique la perte d'intensité des pics assimilés au fluor, carbone et à l'oxygène sur le spectre EDX (Figure 115(e)). La résine a également évolué, du fait de la perte des groupements phényles et méthyles. Les diffractogrammes de rayons X confirment la défluoration des fibres et l'évolution de la résine. A 550°C, la minéralisation de la résine se poursuit et forme une couche homogène sur les nanofibres fluorées individuelles, empêchant la complète défluoration. A cette température, la quantité de fluor détectée en EDX est inchangée. A 700°C, la défluoration est quasi-totale, et une coque de silice protectrice revêt les nanofibres de carbone, évitant ainsi leur oxydation massive à l'air. Les caractérisations en DRX et spectroscopie

Raman montrent que le carbone résiduel présent après un traitement à 700°C des NFCs fluorées ( $\text{CF}_{0,4}$ -700) dispose d'une structure proche de celle des NFCs.

Le composite V-700 a été caractérisé par microscopie électronique à transmission couplée à l'EDX. L'image d'une nanofibre de carbone défluorée et non détruite par l'oxydation de l'air est montrée en Figure 116. Les principaux éléments détectés par EDX sont le silicium, l'oxygène et le carbone. La présence du pic de cuivre est due à la grille utilisée pour le dépôt de la suspension V-700/chloroforme.

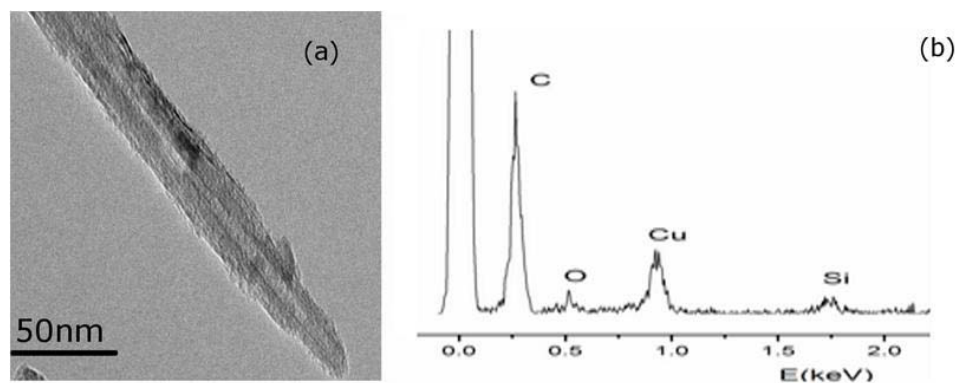


Figure 116 : Image MET (a) et spectre EDX (b) de V-700

De manière à confirmer la présence de silice autour des fibres, un traitement à l'acide fluorhydrique HF 40% a été effectué, connu pour transformer l'oxyde de silicium en forme gazeuse et ne pas décomposer le carbone en fluorures de carbone gazeux. Le produit noté V-700-HF a été caractérisé par MEB couplée EDX, spectroscopie Raman et DRX. L'image MEB, montrée en Figure 117(a), souligne la présence de nanofibres avec une forme tubulaire.

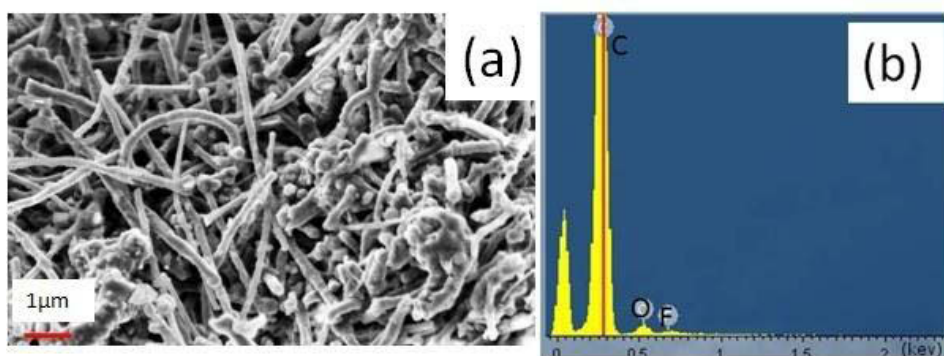


Figure 117 : Image MEB (a) et spectre EDX de V-700-HF

Le diamètre moyen des tubes est d'environ 20 nm, soit significativement inférieur au diamètre moyen initial qui est de 150 nm. L'analyse EDX détecte des quantités négligeables de fluor, silicium et oxygène, soulignant ainsi l'efficacité du traitement HF pour ôter la silice (Figure 117(b)). Le carbone constitue l'élément alors majoritairement détecté.

En conclusion, il a été montré qu'au cours du traitement thermique, les nanofibres de carbone fluorées se défluorent et la résine PMPS utilisée se minéralise dès 460°C, les deux processus étant très



progressifs. La minéralisation se poursuit à 550°C, et permet ainsi de former une gaine protectrice d'oxyde de silicium autour des nanofibres encore partiellement fluorées. A 700°C, la défluoration des  $CF_{0,4}$  est quasi-totale (le fluor résiduel est dispersé dans tout le volume de la fibre), et l'oxyde de silicium formé protège le cœur carboné des fibres, le laissant quasiment intact. Le composite Si/C formé présente alors une plus grande stabilité thermique. Ainsi, l'incorporation de NFCs fluorées au sein d'une matrice organique comme les PMPS permet d'une part de donner lieu à un nanocomposite stable et donc de mettre en forme les NFCs fluorées. Leur forme pulvérulente était rédhibitoire pour les applications du projet INNOLUB. D'autre part, le choix de cette résine comme liant permet aussi d'augmenter la stabilité thermique des NFCs fluorées, en créant une gaine protectrice autour de ces dernières. Se déroulant dans des domaines de températures distincts, les processus de défluoration et de minéralisation n'interfèrent pas, permettant la formation d'un composite  $SiO_2/C$  stable jusqu'à 700°C sous la forme de couches épaisses.

Le premier objectif de l'étude étant atteint, il s'agissait alors de connaître les propriétés tribologiques de ce matériau composite d'une part à température ambiante, et d'autre part à haute température. Ceci nous permettra d'évaluer le nanocomposite synthétisé par rapport aux cahiers des charges industriels.

## **4 Tests tribologiques industriels menés par ORAPI sous air**

A travers cette étude, les propriétés tribologiques de divers nanocomposites à base de NFCs fluorées  $CF_{0,4}$  ont été testées. Ces formulations faites par ORAPI diffèrent notamment des nôtres au niveau de l'extrait sec utilisé (entre 7 et 28%) mais également au niveau du ratio  $CF_{0,4}$ /PMPS (de 0,3 à 3). L'extrait sec est une notion qui détermine le pourcentage de matières sèches dans le mélange, une fois tous les solvants évaporés.

Nous avons choisi de présenter ici les performances tribologiques des trois meilleurs composites formulés tant en température ambiante qu'à très haute température (400°C). Ils seront notés formulation 2, 9 et 10. Ils disposent d'un faible extrait sec et d'un ratio  $CF_{0,4}$ /PMPS élevé.

Les formulations choisies ont toutes été soumises à différents traitements thermiques. Dans un premier temps, des dépôts ont été effectués puis traités thermiquement pendant 75 minutes à 200°C. Ces composites déposés sont dits « polymérisés ». Dans un deuxième temps, d'autres dépôts, également traités à 200°C pendant 75 minutes ont été recuits pendant 30 minutes à 550°C, assurant ainsi leur minéralisation. Ils sont nommés composites « minéralisés ».

Le tribomètre utilisé est à géométrie sphère plan ; le plan et la bille sont en acier 100C6. Les conditions de test fixées et la présentation plus détaillée du tribomètre sont développées en annexe.

## 4.1 A température ambiante

Dans un premier temps, les performances tribologiques sont étudiées à température ambiante. La Figure 118 présente les courbes de frottement obtenues pour les composites polymérisés et minéralisés.

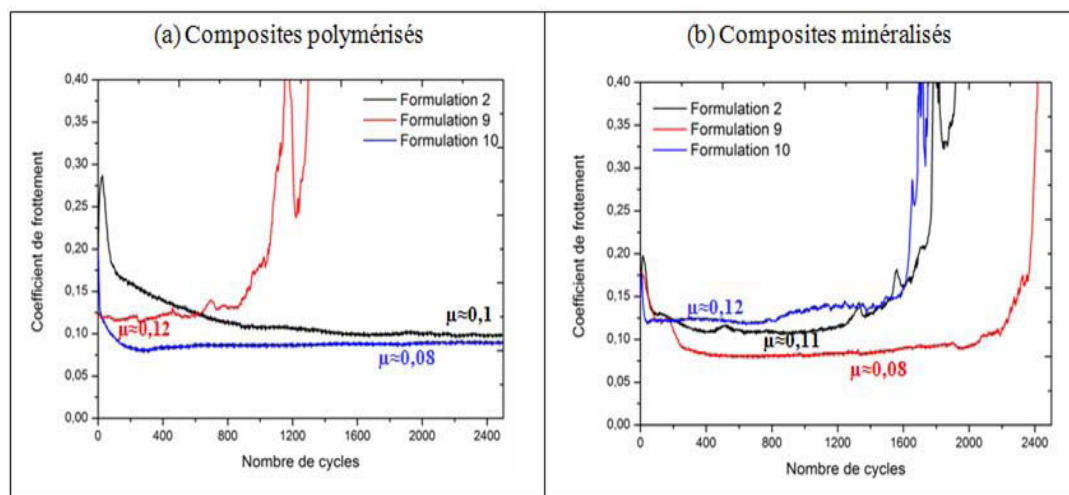


Figure 118 : Evolutions à température ambiante des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les composites à base de PMPS chargés en  $CF_{0.4}$  polymérisés (a) et minéralisés (b)

Dans les deux cas, que les composites soient polymérisés ou minéralisés, les coefficients de frottement mesurés sont de l'ordre de 0,1 après stabilisation, qui peut nécessiter plusieurs dizaines de cycles. Toutefois les formulations ne se comportent pas de la même manière, selon qu'elles soient retraitées thermiquement à 550°C ou non, et notamment pour les formulations 9 et 10. En effet, la formulation 9 présente de meilleures performances suite à un traitement thermique qui tend à minéraliser la résine. La formulation 10 présente un comportement opposé, et de ce fait de meilleures performances avec une résine polymérisée. Il semble donc difficile de trancher sur le meilleur traitement thermique à adopter au vu des résultats obtenus à température ambiante. Cependant, les composites polymérisés cyclent plus longtemps que les composites minéralisés. En attestent les faibles coefficients de frottement mesurés pour les formulations 2 et 10 stabilisés sur plusieurs milliers de cycles.

Après avoir étudié les performances sous frottement des matériaux à température ambiante, des tests à haute température ont été menés.

## 4.2 A haute température : 400°C

Les tests ont été réalisés sous air à 400°C. Dans ce cas, nous étudions également l'influence du traitement thermique sur les formulations, en s'intéressant aux formulations 2, 9 et 10 polymérisées et minéralisées. La Figure 119 présente ainsi les diverses courbes de frottement obtenues.

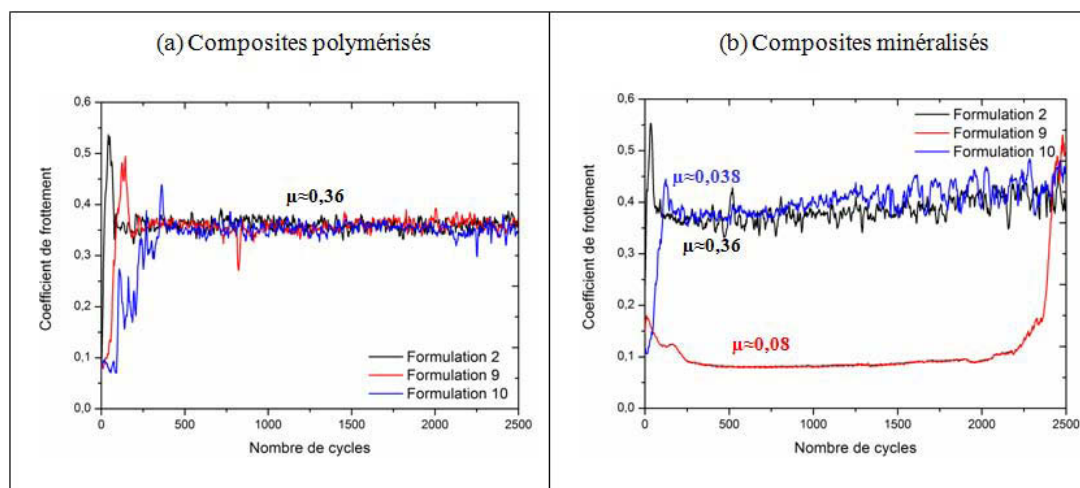


Figure 119 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles à 400°C pour les composites à base de PMPS chargés en  $CF_{0,4}$  polymérisés (a) et minéralisés (b)

A 400°C, les revêtements se cassent pour la plupart sous l'effet de la pression de contact appliquée. Les coefficients de frottement mesurés s'établissent ainsi dès le début à des valeurs très élevées et correspondent au coefficient de frottement de la bille sur le plan, soit du contact acier/acier. Ces résultats ne paraissent pas totalement illogiques, notamment pour les échantillons « polymérisés », dans la mesure où un unique traitement thermique à 200°C ne conduit pas à un composite stable chimiquement. De ce fait, un test sous frottement à 400°C pour ce type de matériaux mêle une évolution chimique (tendance à la minéralisation du composite) et un test mécanique sévère. L'association de ces deux phénomènes peut influencer la mesure du coefficient de frottement. Dans le cas des composites « minéralisés », ces phénomènes sont présents en moindre mesure du fait d'un recuit à 550°C, ce qui pourrait expliquer en partie les résultats positifs obtenus pour la formulation 9. Un coefficient de friction inférieur à 0,1 est mesuré et stabilisé sur plusieurs centaines de cycles avant d'augmenter après rupture du film au sein du contact.

Ainsi, certaines formulations disposent de coefficients de frottement prometteurs ( $\mu \approx 0,08$ ) tant à température ambiante (Figure 119) qu'à 400°C, ce qui laisse envisager une certaine marge quant à la mise en place d'un revêtement approprié. Malgré tout, à la vue de ces résultats dispersés, l'optimisation de la formulation, de la minéralisation, de l'épaisseur des films s'avère nécessaire pour tendre vers la reproductibilité.

## 5 Tests tribologiques menés au laboratoire sous air

Dans le cadre de l'étude sur la mise en forme de composites au laboratoire à base de PDMSH et de charges fluorées (NFCs fluorées  $CF_{0,4}$  et  $CF_{0,8}$ ) ou non fluorées (NFCs MER) des tests tribologiques ont été menés d'une part à température ambiante et d'autre part à haute température (160°C).

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus à température ambiante avant de nous intéresser dans un second temps aux performances tribologiques des matériaux à haute température.

## 5.1 A température ambiante

Les différentes formulations de composites réalisées ont été déposées sur des substrats industriels fournis par SNECMA et constitués d'un alliage de titane. Les revêtements déposés étant vitreux et trop mous pour être soumis aux tests de frottement, un recuit à 420°C sous vide a été effectué pour l'ensemble des composites. Suite à ce traitement thermique, les différents matériaux sont testés en frottement suivant les mêmes conditions que celles fixées pour l'étude des charges lubrifiantes pulvérulentes (annexe).

La Figure 120 présente les différentes courbes de frottement obtenues pour les composites chargés en NFCs fluorées,  $CF_{0,4}$  et  $CF_{0,8}$ .

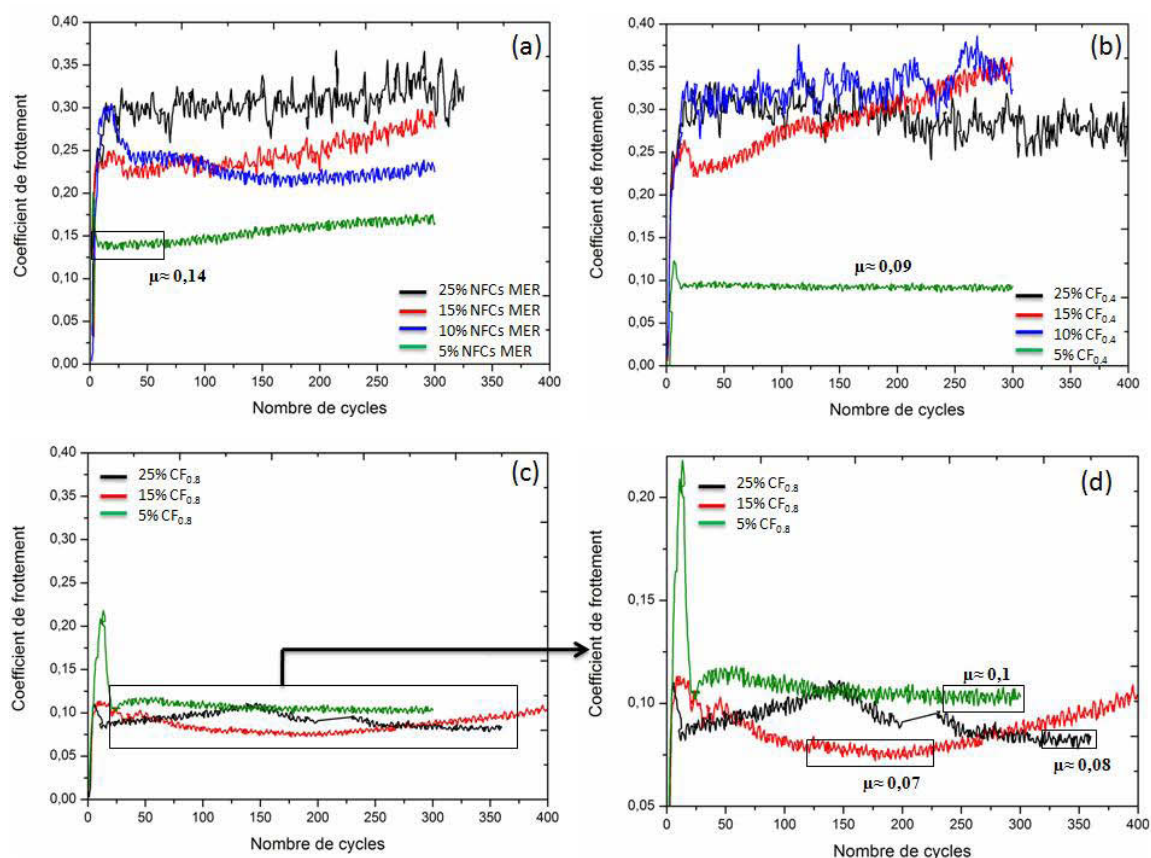


Figure 120 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les composites à base de PDMSH chargés en NFCs MER (a),  $CF_{0,4}$  (b) et  $CF_{0,8}$  (c) ; un agrandissement des courbes de frottement des composites chargés en  $CF_{0,8}$  est effectué (d) ; le coefficient de frottement acier/plan SNECMA est de l'ordre de 0,3.

Il faut tout d'abord noter l'absence de la courbe de frottement du composite « 90% PDMSH+10%  $CF_{0,8}$  » sur la Figure 120(c). Le revêtement n'a pas suffisamment adhéré au substrat et s'est décollé pendant le traitement thermique sous vide. Les performances sous frottement de ce matériau n'apparaissent donc pas dans cette étude.

En s'intéressant maintenant aux figures présentées ici, des informations concernant les composites testés peuvent être faites. La comparaison des figures (a) et (b) pour les films contenant les fibres vierges mais également pour les NFCs fluorées  $CF_{0,4}$  révèle de meilleures performances tribologiques pour un faible taux de charge, en l'occurrence dans ce cas 5%, ce qui concorde avec les stabilités thermiques les plus étendues obtenues. Dans ce cas, le coefficient de frottement des nanocomposites avec les nanofibres vierges se stabilise rapidement à  $0,14 \pm 0,02$ , avant de remonter progressivement ( $0,16 \pm 0,02$  au 300<sup>ème</sup> cycle).

Pour un taux de fluoration plus élevé ( $CF_{0,8}$ ), les différents comportements sous frottement des composites chargés à 5, 15 ou 25% se ressemblent davantage (Figure 120(d)). En effet, les coefficients de frottement obtenus sont proches, compris entre  $0,070 \pm 0,001$  et  $0,100 \pm 0,002$ . Des fluctuations sont observées au cours du cyclage témoignant certainement d'une évolution du tribofilm. Au contraire, dans le cas des composites chargés en NFCs MER et  $CF_{0,4}$ , le coefficient de friction des formulations présentant un taux de charges supérieur ou égal à 10% est supérieur 0,2 (Figure 120(a) et (b)).

Ces figures permettent de mettre en avant les bonnes performances tribologiques des composites chargés en NFCs fluorées  $CF_{0,8}$ . Ainsi des taux de fluoration élevés semblent plus favorables à l'obtention de faibles coefficients de friction en température, quel que soit le taux de charge choisi.

Pour comprendre les phénomènes intervenant au cours du test, des caractérisations physico-chimiques sont effectuées sur les traces de frottement à différents nombre de cycles. Le composite chargé à 15% de  $CF_{0,8}$  présente les meilleures performances sous frottement, nous avons donc choisi de nous focaliser sur ce matériau. Ainsi, afin de mieux définir les différentes étapes de l'évolution du composite au cours du frottement, plusieurs tests ont été effectués à température ambiante avec des temps de cyclage différents, à savoir 60, 180 et 600 cycles.

## **5.2 Caractérisations physico-chimiques des tribofilms**

Dans un premier temps une analyse MEB des traces permet de mettre en évidence la morphologie des NFCs fluorées au sein de la matrice PDMSH après frottement et de proposer dans un deuxième temps un mécanisme de densification.



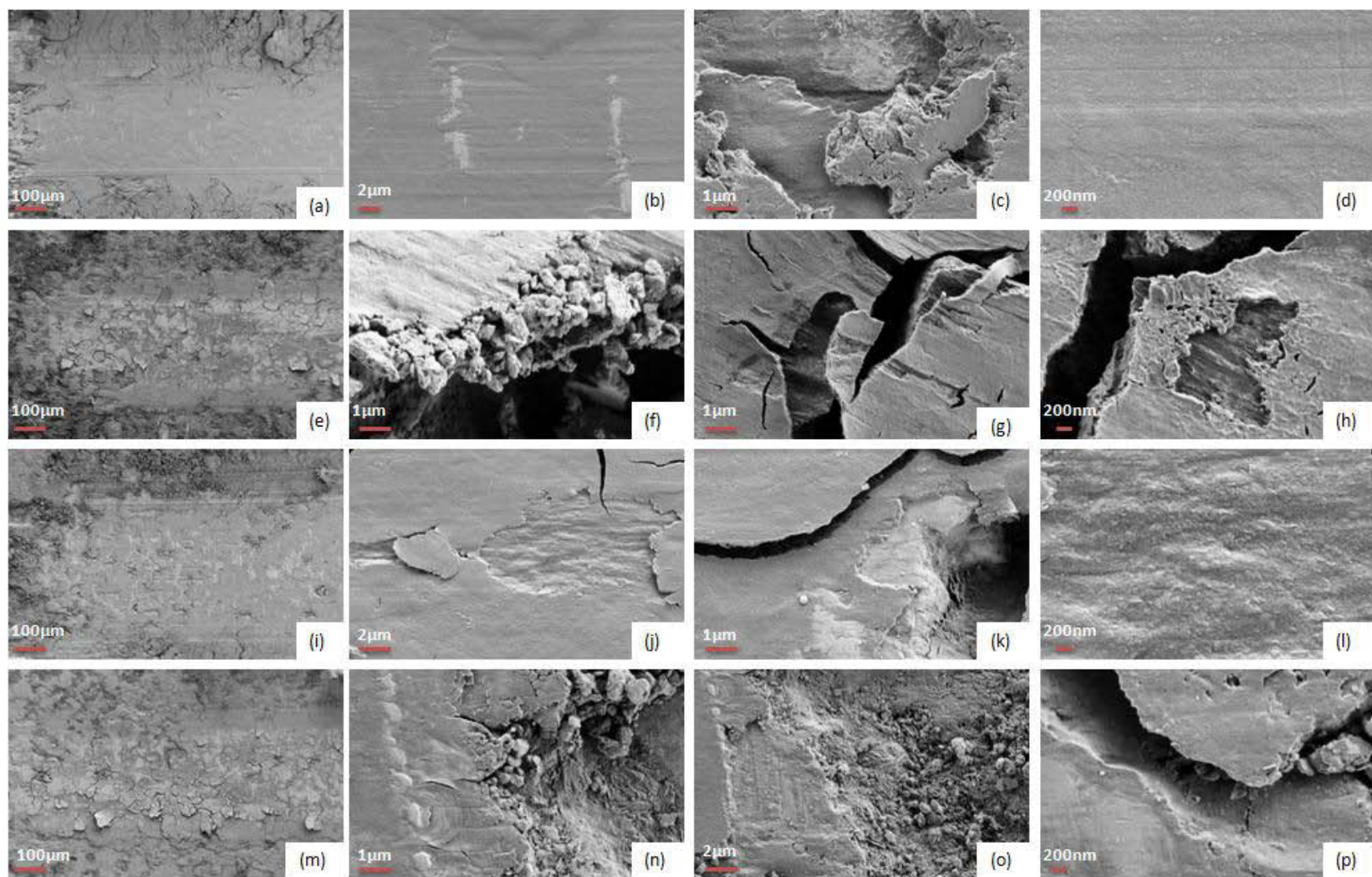
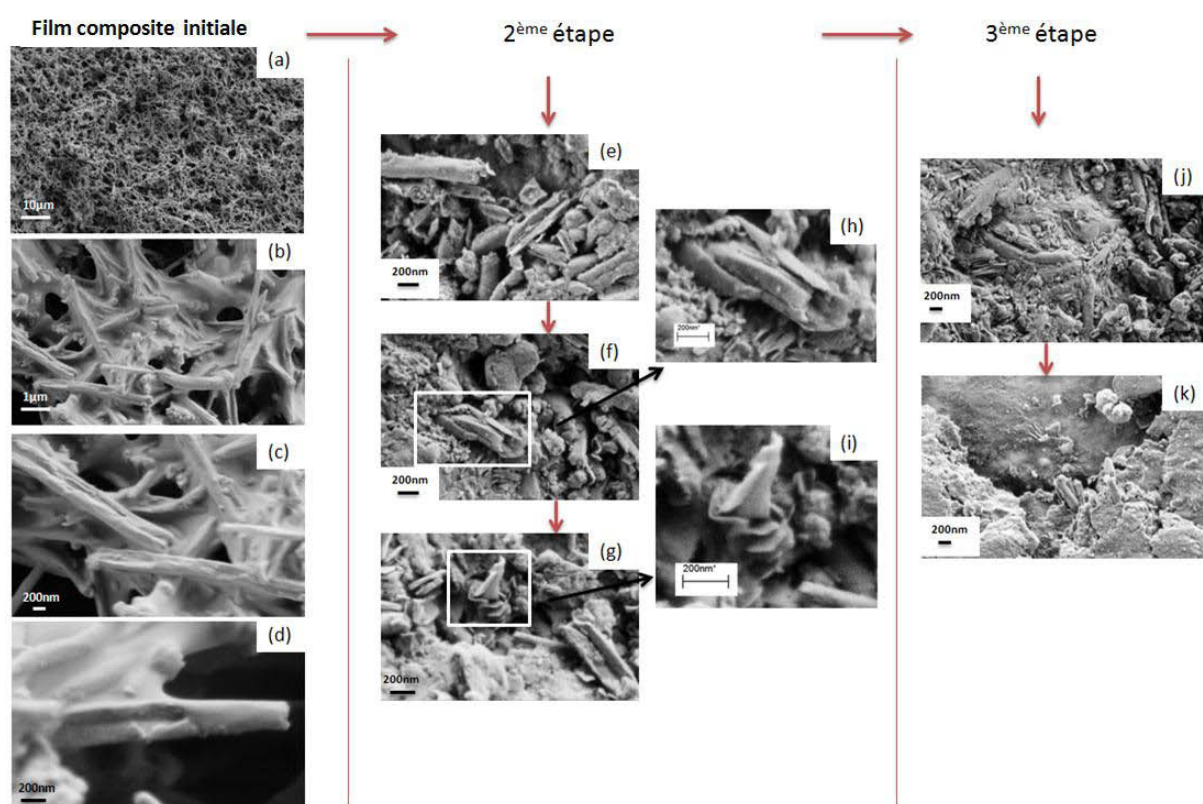


Figure 121 : Images MEB des tribofilms de  $\text{CF}_{0.8}/\text{PDMSH}$  pour 60 (a,b,c,d), 180 (e,f,g,h), 600 (i,j,k,l) et 1800 (m,n,l,o,p) cycles de frottement

Les images MEB des différentes traces de frottement présentées sur la Figure 121 indiquent une densification du tribofilms, quel que soit le nombre de cycles effectué. Des morceaux de tribofilms (images (a), (e), (i)), comme dans le cas de la poudre de nanofibres fluorées sont répartis sur les bords, en surépaisseur du film initial, du fait des mouvements de va-et-vient de la bille. Les images (f), (n) et (o) montrent bien les fibres cassées et détruites avec en surface la formation d'une couche densifiée, probablement formée de plusieurs morceaux de fibres et plus en profondeur, une granulométrie supérieure.

La Figure 122 regroupe un ensemble d'images correspondant à des zones soumises au frottement ou non, et permettant de comprendre l'évolution des NFCs fluorées sous l'effet du test mécanique.



**Figure 122 : Images MEB du composite 85% PDMSH+15% NFCs  $CF_{0.8}$  avant (a à d) et après frottement (e à k)**

Les images (a), (b) (c) et (d) correspondent à des NFCs fluorées  $CF_{0.8}$  incorporées dans la matrice organique siliconée PDMSH et traitées thermiquement à 420°C sous vide. Ces images sont donc représentatives des zones n'ayant pas été soumises au frottement. Les nanofibres sont recouvertes d'une couche de résine minéralisée et présentent encore une distribution aléatoire. Certaines d'entre elles sont fissurées et en partie creusées dans la longueur. Ces lésions sont principalement dues aux ultrasons utilisés pour la dispersion du mélange NFCs fluorées, liant PDMSH et chloroforme. Cette hypothèse est corroborée par des images MEB des NFCs fluorées  $CF_{0.8}$  avant et après dispersion aux ultrasons dans un solvant organique (Figure 123).

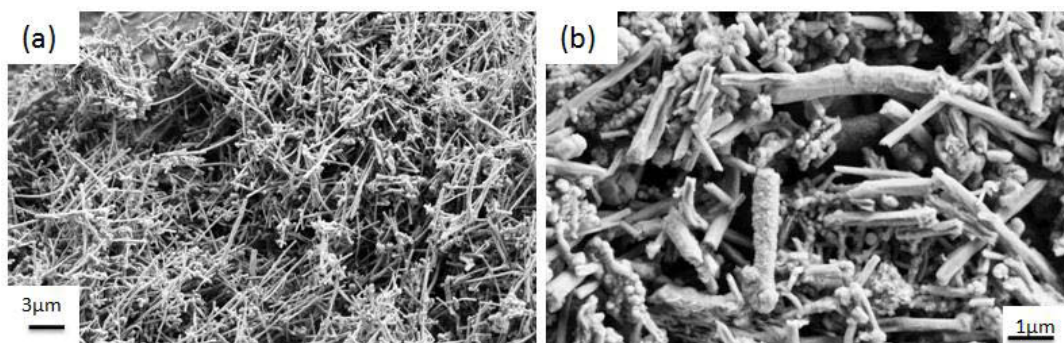


Figure 123 : Images MEB des NFCs fluorées  $CF_{0,8}$  avant (a) et après (b) ultrasons

Les nanofibres étant fortement fluorées, elles sont davantage fragilisées et donc plus sensibles, notamment aux ultrasons. Les morphologies des NFCs fluorées avant et après ultrasons sont clairement différentes. Ces dernières sont fissurées et cassées pour la plupart en plusieurs morceaux (Figure 123, image (b)).

Dans la seconde étape du mécanisme d'évolution des NFCs fluorées constituant le composite, (Figure 122 images (e) à (g)) les images montrent des nanofibres ou plutôt des débris de nanofibres présents dans la trace. Soumises à une forte pression dans la zone de contact pendant le frottement, elles ont été pour la plupart détruites et cassées en plusieurs morceaux, comme le montre l'image (e). Les tubes formant les nanofibres se cassent peu à peu et s'ouvrent progressivement comme le montre les agrandissements sur les images (h) et (i). Selon un mécanisme similaire à un effeuillage, les nanofibres laissent apparaître des multifeuillets d'abord orientés le long de l'axe de l'ex-fibre (h) puis plus isolés et partant toujours de cet axe (i).

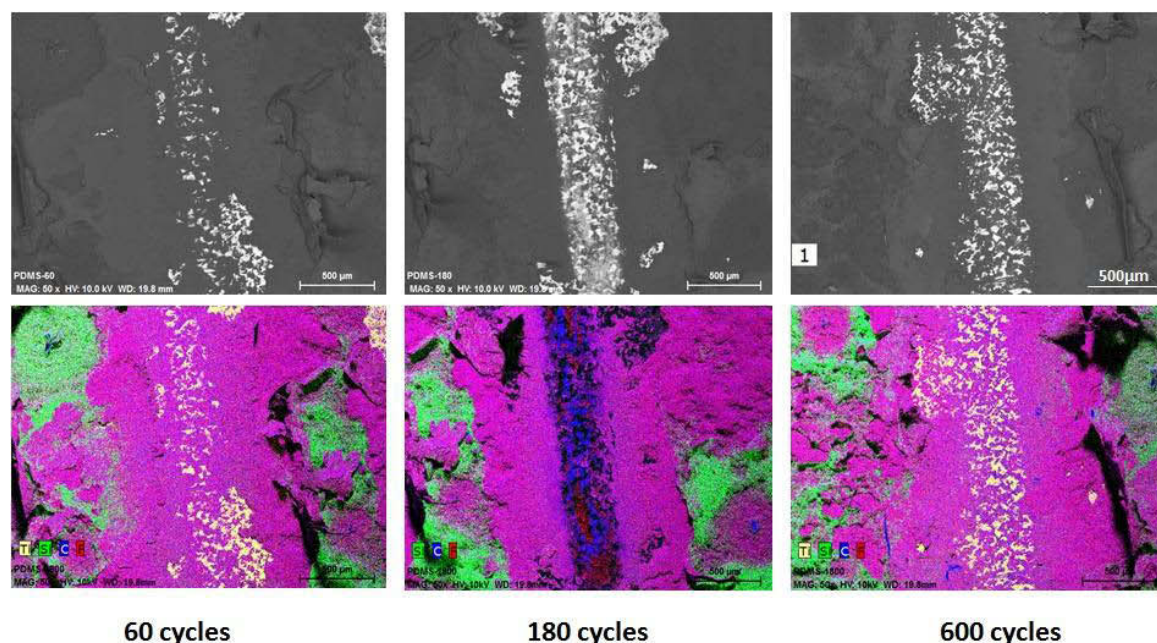
Les nanofibres « ouvertes » et cassées sont pelées et forment ensuite toujours sous l'effet du frottement avec les passages successifs de la bille des couches densifiées. Ces couches, formées de nanofibres détruites et aplaties sont bien visibles sur les images (j) et (k) de la troisième étape. A ce stade, très peu de nanofibres telles que celles décrites sur la première étape sont observables. Le film densifié présent à la surface de la trace quel que soit le cyclage s'est certainement formé par ce mécanisme de densification dans la zone de haute pression (Figure 122).

Après avoir étudié la morphologie des nanofibres fluorées après frottement, nous avons cherché à savoir si les tribofilms formés dans la trace contenaient toujours autant de fluor, ou si au cours des passages de la bille les zones fluorées étaient pelées et disparaissaient. Il s'agissait ainsi d'analyser les différentes traces et de valider ou non une défluoration du revêtement et donc des nanofibres au cours du frottement. Pour cela, des cartographies EDX sur les éléments : carbone, fluor, silicium et titane ont été effectuées sur les différentes traces en fonction du cyclage.

La Figure 124 présente ainsi ces cartographies EDX enregistrées pour chacune des traces de frottement après 60, 180 et 600 cycles. Chaque cartographie présentée est associée à l'image MEB



correspondante. De plus il doit être noté que les traces sont analysées, mais également leurs bords avec des couches de revêtements a priori plus ou moins frottées qui ont été poussées sur les côtés lors du passage de la bille. Quelques zones du revêtement initial situées plus loin de la trace sont également visibles, pour la plupart sur les extrémités des images MEB. Ceci fournit un panorama complet des différentes zones possibles.



**Figure 124 : Images MEB et cartographies EDX des traces de frottements du composite PDMSH/NFCs fluorées  $CF_{0,8}$  à 60, 180 et 600 cycles ; le code couleur est le suivant, carbone (bleu), fluor (rouge), silicium (vert) et titane (jaune)**

Les cartographies enregistrées associées aux diverses images MEB présentées précédemment (Figure 122) permettent d'émettre quelques hypothèses quant à l'évolution du composite au cours du frottement.

La première image MEB présente la trace obtenue après 60 cycles de frottement avec les différents reliefs en bords de trace. Il faut tout d'abord visualiser l'état initial du revêtement (à l'extrémité gauche de la cartographie pour 60 cycles, par exemple) ; il apparaît sur les cartographies que l'élément silicium est dominant (zone en vert) avec une dispersion homogène d'atomes de carbone (bleu) et de fluor (rouge) puisque le revêtement initial est composé de NFCs fluorées enrobées d'une résine siliconée. En accord avec l'imagerie MEB haute résolution (Figure 121) des parties du revêtement initialement présent au niveau de la trace ont été repoussées en dehors de celle-ci. La densification de ces couches arrachées durant le frottement se traduit sur les cartographies par une couleur rose dominante, superposition de vert (Si), bleu (C) et de rouge (F). De plus, un effet de relief est visible, semblant montrer que ces débris sont déposés sur le revêtement initial. Au niveau de la trace, le substrat, un alliage de titane, est déjà visible à quelques endroits ; ceci est mis en évidence par la couleur jaune associée à cet élément. Cependant, un tribofilm dense (couleur rose) est encore présent au niveau de la trace et autant de zones carbonées que fluorées semblent détectées, à la vue de la

couleur rose abondamment présente et caractéristique de la présence du fluor (rouge) et du carbone (bleue).

Après 180 cycles de frottement, l'image MEB de la trace souligne davantage l'évolution du tribofilm. En effet, comparativement à l'image obtenue après 60 cycles de frottement, la trace est dans ce cas plus marquée, et le substrat plus visible. Au niveau de la trace, des zones carbonées et fluorées sont clairement visibles. La quantité relative de carbone semble supérieure à la vue de la couleur bleue très marquée, suggérant une défluoration partielle au niveau de la trace. Enfin, les principales zones mixtes, c'est-à-dire composées de carbones fluorés (en rose) correspondent aux couches denses qui ont été repoussées et sont posées au-dessus du dépôt initial. Ce dernier est d'ailleurs visible à certains endroits comme sur la précédente cartographie (zones vertes). L'effet de relief dû à la superposition des films frottés, arrachés et déplacés en dehors de la trace est plus marqué, avec en particulier des zones noires, exemptes de matière, correspondant à un espace entre les débris et la couche support.

Après 600 cycles de frottement, l'élément titane est détecté en concentration importante, indiquant que le tribofilm résiduel est très fortement aminci. La forme de la trace est surlignée par la couleur jaune associée au titane. La quantité de matière dans la trace est trop faible pour tirer des conclusions sur les concentrations relatives en fluor, carbone et silicium et par conséquent sur la poursuite de la défluoration. Un transfert de matière s'est réalisé de la trace vers l'extérieur. On note des spots bleus sur les bords de traces, correspondant à du carbone présent auparavant dans la trace à 180 cycles, confirmant le transfert de matière évoqué précédemment. Par ailleurs, les mêmes observations que précédemment peuvent être faites, notamment concernant les couches repoussées sur les côtés et le relief que ce processus génère.

Pour mieux apprécier la répartition des différents éléments au niveau de la zone analysée, les cartographies de chacun des principaux éléments sont présentées en Figure 125.

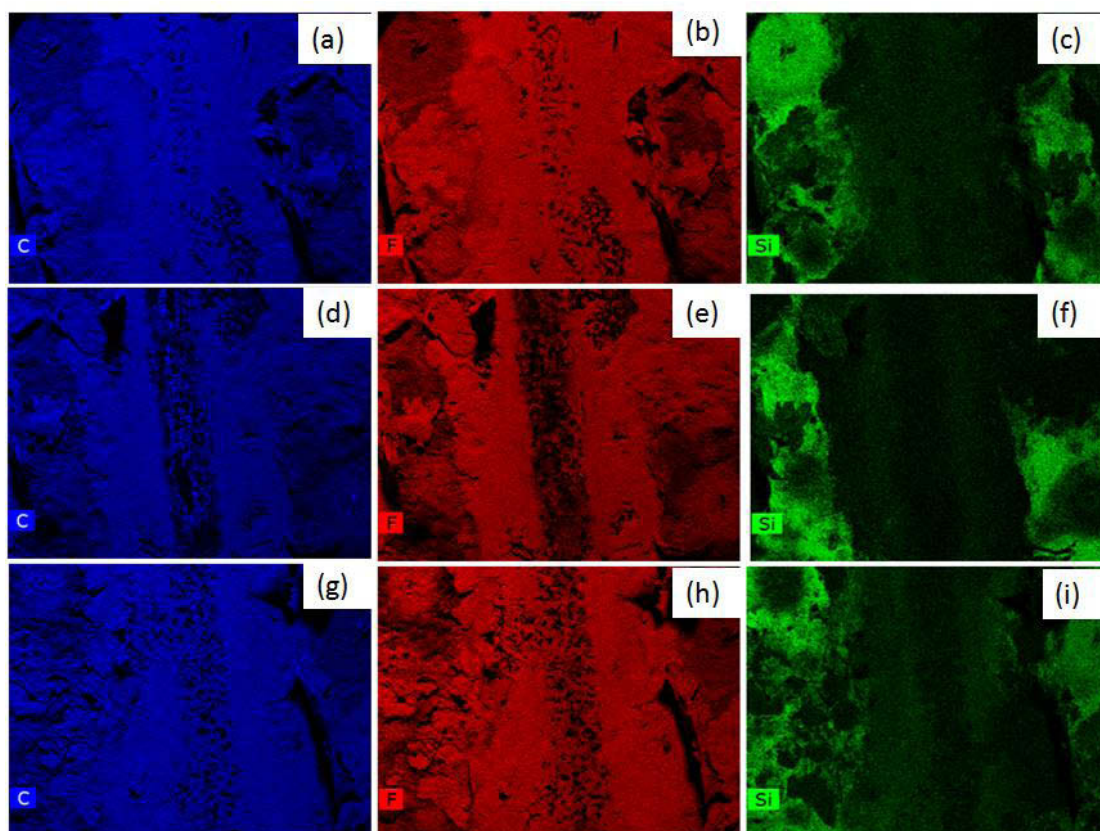


Figure 125 : Cartographies des éléments : carbone (bleu), fluor (rouge), et silicium (vert) des traces de frottement du composite PDMSH +15%  $\text{CF}_{0,8}$  à 60 (a,b,c) , 180 (d,e,f) et 600 (g,h,i) cycles.

Les zones carbonées et fluorées au niveau des traces de frottement sont clairement réduites entre 60 et 180 cycles de frottement. Il est intéressant de noter que les zones fluorées ne sont pas toujours en accord avec les zones carbonées. Ceci est clairement visible sur les cartographies (d) et (e) et valide ainsi l'hypothèse de défluoration des NFCs fluorées.

Des analyses EDX sont réalisées au centre des différentes traces, de façon à apprécier l'évolution des différents éléments sondés. Nous rappelons ici que les analyses EDX ne peuvent être considérées qu'à titre semi-quantitatif. La Figure 126 présente les spectres obtenus d'une zone non frottée, et d'une autre située dans la trace correspondant à 60 cycles de frottement.

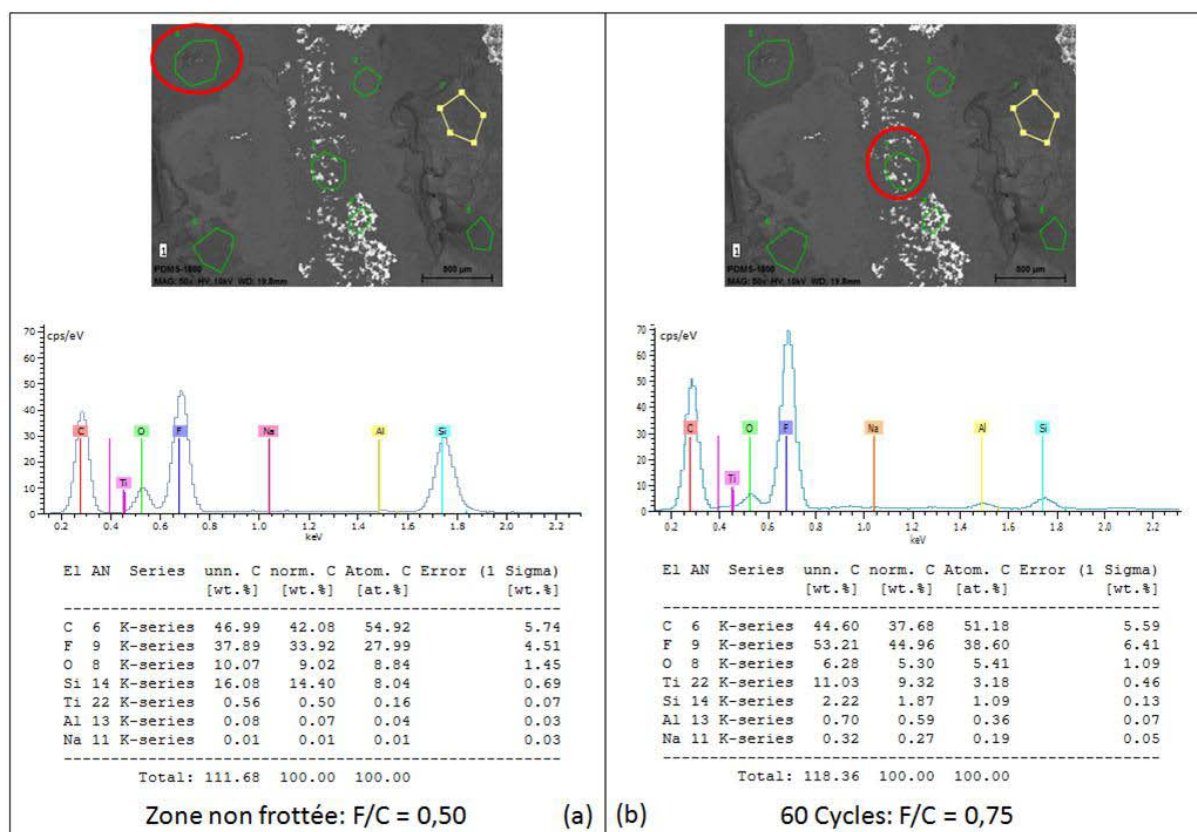


Figure 126 : Images MEB localisant les zones quantifiées, hors trace (a) et dans la trace (b) et les spectres EDX obtenus

Après frottement, les quantités de fluor mesurées augmentent contrairement à celles de silicium. De ce fait, le taux de fluoration calculé après le test est supérieur ( $F/C = 0,75$ ) comparativement à celui calculé pour une zone non frottée ( $F/C = 0,50$ ). Ceci peut être expliqué en considérant la présence de la couche protectrice de silice autour des NFCs fluorées dans le composite initial. Lors des passages de la bille sur ce dernier, l'enveloppe de silice enrobant les nanofibres est peu à peu pelée, laissant davantage entrevoir les zones fluorées. La concentration en fluor augmente.

La comparaison des cartographies (c), (f) et (i) de l'élément silicium permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle des morceaux de revêtements plus denses en carbone et fluor initialement repoussés sur les côtés viendraient se superposer sur le film initial (zones les plus riches en silicium, aux extrémités de la cartographie). Après 180 cycles de frottement, la quantité de fluor mesurée a clairement diminué, ce qui est en accord avec l'hypothèse de défluoration des nanofibres sous frottement. De façon surprenante, après 600 cycles, les quantités de fluor et de carbone détectées semblent intermédiaires voire supérieures à celles mesurées à 60 et 180 cycles de frottement. Les analyses EDX réalisées au centre des traces permettent d'éclaircir ce point.



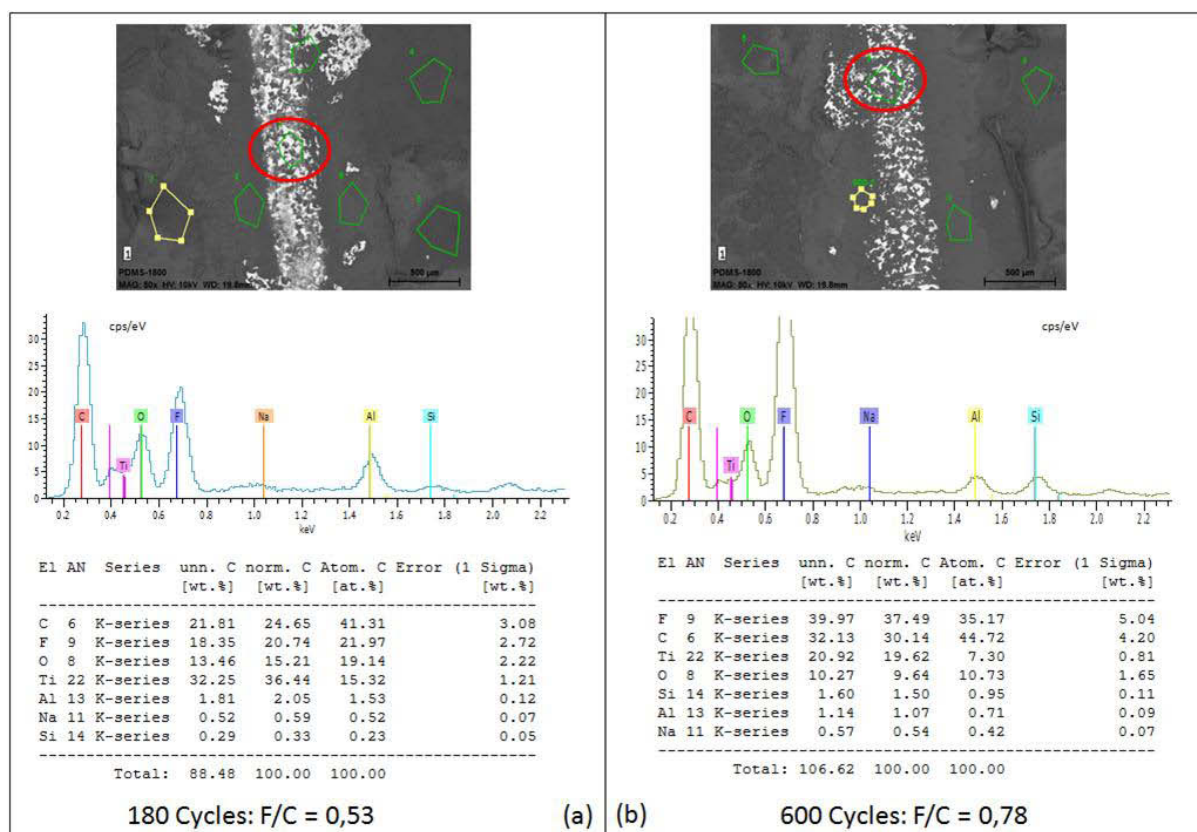


Figure 127 : Images MEB localisant les zones quantifiées pour 180 (a) et 600 (b) cycles de frottement avec les spectres EDX correspondants

En effet, le pourcentage atomique en fluor et carbone a significativement augmenté comparativement à la trace précédente (Figure 127(a)) ayant subi moins de passages de la bille (180 cycles). Ceci peut s'expliquer pour le carbone du fait de la défluoration partielle des nanofibres mais s'avère plus problématique pour le fluor. Deux hypothèses peuvent expliquer cette augmentation en fluor : i) un transfert du fluor vers le titane, c'est-à-dire une fluoration du substrat par le fluor [23, 24] cédé par le carbone, ii) une réalimentation en matière au cours du frottement, avec des débris de tribofilms qui initialement avaient été repoussés sur les côtés. La Figure 128 présente un schéma exposant plus clairement les deux hypothèses proposées.

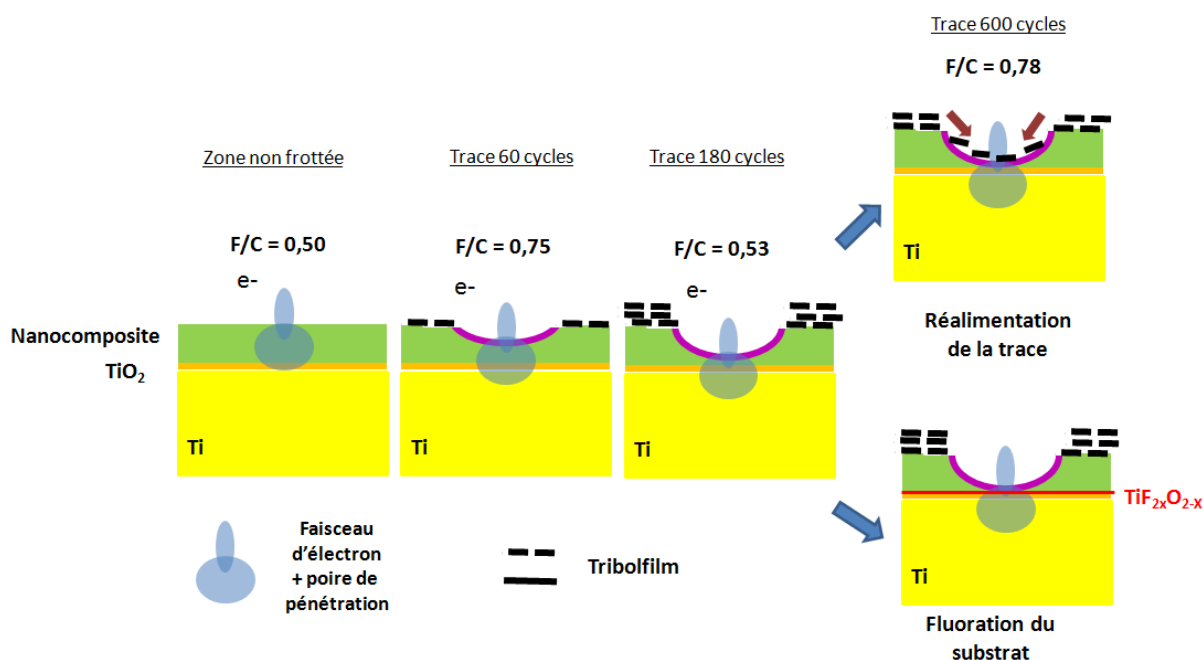


Figure 128 : Hypothèses expliquant l'évolution du nanocomposite au cours du frottement pour différents nombre de cycles

Le nanocomposite initial est formé de nanofibres fluorées avec un taux de fluoration proche de 0,8 incorporées dans une résine siliconée. Nous rappelons que les substrats revêtus ont été traités thermiquement sous vide à 420°C, entraînant ainsi une minéralisation partielle de la résine. Les nanofibres sont alors recouvertes en partie d'une couche de  $\text{SiO}_2$ . Cette couche explique les faibles proportions en fluor mesurées ( $F/C = 0,50$ ), inférieures au taux de fluoration intrinsèque des nanofibres fluorées ( $F/C = 0,8$ ). Après quelques cycles de frottement, l'enveloppe protectrice de silice est peu à peu ôtée sous l'action de la bille, laissant place aux premières couches fluorées des nanofibres. Ceci explique la plus forte intensité du pic caractéristique du fluor sur le spectre EDX (Figure 126(b)), et par la même occasion du taux de fluoration calculé à partir des pourcentages atomiques ( $F/C = 0,75$ ). La poire de pénétration des électrons à ce stade s'est déplacée et atteint déjà le substrat. En augmentant le nombre de cycles, les débris du tribofilm présents sur les bords de la trace sont plus nombreux ; les nanofibres sont défluorées progressivement par les allers-retours de la bille, comme le montre les cartographies (Figure 125) et la « semi-quantification » réalisée au niveau de la trace (Figure 127(a)). Le tribofilm s'amincit au fil du frottement, enfonçant la poire de pénétration de plus en plus au niveau du substrat, ce qui explique les fortes proportions de titane détectées. Après 600 cycles, la quantité de fluor mesurée dans la trace est supérieure à celle mesurée pour 180 cycles. Deux hypothèses peuvent expliquer ces résultats : i) une réalimentation dans la zone de frottement, qui se ferait avec des débris du tribofilm initialement présents dans la trace et poussés sur les bords lors des premiers passages de la bille ; après plusieurs allers-retours, la trace se creusant permet de réintroduire du tribofilm intact, au niveau du contact, ii) le fluor cédé par le carbone (défluoration des nanofibres) se dépose sur le substrat, fluorant ce dernier et créant une couche d'oxyde  $\text{TiF}_{2x}\text{O}_{2-x}$ .

### 5.3 A haute température : 160°C

Après avoir mené une étude à température ambiante, nous nous sommes intéressés aux performances tribologiques des composites à haute température. Les tests ont ainsi été menés sous air, à 160°C.

La Figure 129 présente les différentes courbes de frottement obtenues pour les composites à base de PDMSH et chargés en NFCs MER, NFCs fluorées  $CF_{0,4}$  et  $CF_{0,8}$  à 160°C.

Pour la plupart des matériaux testés, les coefficients de frottement obtenus sont élevés (supérieurs à 0,3). C'est notamment le cas des composites chargés en  $CF_{0,4}$  (Figure 129(e)) et ce quel que soit le taux de charge. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à température ambiante, voire moins bons, en particulier pour l'échantillon chargé à 5% de  $CF_{0,4}$ . En effet, à 160°C le coefficient de frottement  $\mu$  est égal à  $0,40 \pm 0,02$  alors qu'à température ambiante il était de l'ordre de  $0,10 \pm 0,02$ .

Dans le cas des composites chargés en NFCs vierges, les coefficients de frottement mesurés pour des taux de charges importants (10% ou plus) sont élevés, et de l'ordre de  $0,30 \pm 0,03$ . Nous n'avons pas pu obtenir un film suffisamment adhérent dans le cas du composite chargé à 5%.

Les composites formulés à partir de NFCs  $CF_{0,8}$  se révèlent être les plus prometteurs d'un point de vue performances tribologiques à température ambiante comme à 160°C. En effet, ils présentent quel que soit le taux de charge, des coefficients de friction bas (inférieurs à 0,1) et relativement stables sur plusieurs centaines de cycles. Les meilleurs résultats sont mesurés dans cette étude à haute température pour un taux de charge de 15% avec un coefficient de frottement  $\mu$  égal à  $0,05 \pm 0,02$ .

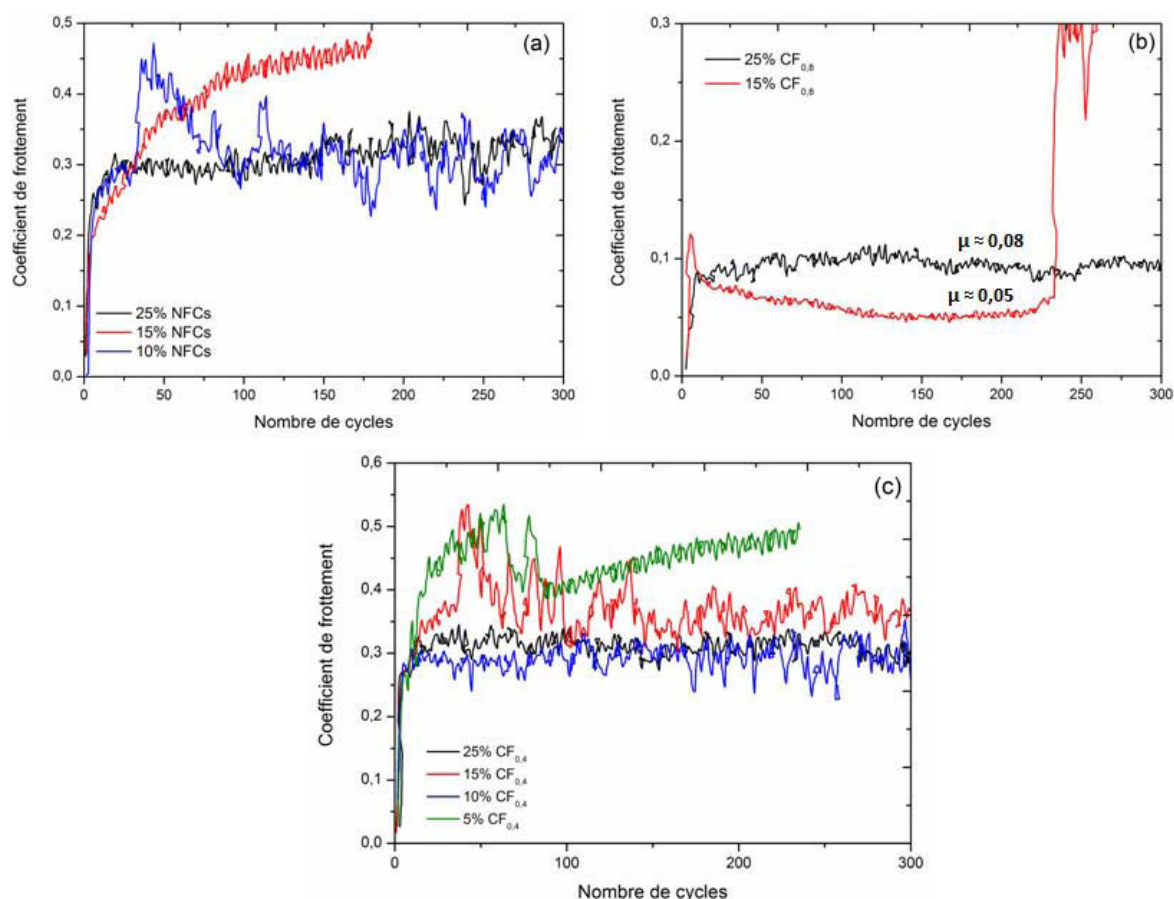


Figure 129 : Evolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour les composites à base de PDMSH et chargés en NFCs MER (a), CF<sub>0.8</sub> (c) et CF<sub>0.4</sub> (e) à 160°C

Les performances tribologiques de ce composite sont donc ainsi grandement améliorées à 160°C. En effet, à température ambiante, il est intéressant de rappeler que le coefficient de frottement moyen obtenu pour les composites chargés en CF<sub>0.8</sub> était de l'ordre de 0,1 et que le plus bas coefficient de friction mesuré a été pour le composite chargé à 15% de CF<sub>0.8</sub> avec  $\mu$  équivalent à  $0,070 \pm 0,001$ .

Faute de temps, le mécanisme de frottement à chaud n'a pu être étudié mais il est raisonnable de penser que la température n'est qu'une variable d'ajustement sur un mécanisme tribologique commun à température ambiante et à chaud. La différence réside dans la rupture des liaisons C-F assistée thermiquement comme discuté au chapitre 2.

## 6 Bilan

La microscopie électronique à balayage et l'EDX associées permettent de proposer le scénario le plus probable lors d'un frottement prolongé. Dans la zone de plus forte pression, les nanofibres sont rompues, ce processus étant favorisé par les défauts morphologiques (rupture le long de l'axe des nanofibres). L'éclatement génère des multifeuillets qui s'agglomèrent pour former un film dense, le tribofilm. Celui-ci forme la partie supérieure de la trace, les zones plus en profondeur présentent des fibres moins altérées. Les craquelures de ce film dense superficiel semblent permettre l'arrachement



par la bille de morceaux de film, densifiés en fluor et carbone par rapport au nanocomposite initial. Ces morceaux sont transférés à l'extérieur de la trace, sur des bords, venant créer une surépaisseur. La zone de forte pression concerne alors une autre partie du composite, conduisant aux mêmes effets de densification, arrachement. Par des mécanismes de densification-arrachement successifs, la trace se creuse. Un phénomène de défluoration partielle semble se produire au cours du cyclage et un transfert du fluor libéré par le carbone vers les pièces mécaniques n'est pas à exclure.

Pour revenir au cahier des charges du projet INNOLUB, le revêtement le plus prometteur est constitué de nanofibres hautement fluorées ( $\text{CF}_{0,8}$ ) par fluoration directe puis incorporées à un taux élevé (15%) dans la résine polysiloxane. Un scale-up de la fluoration a été réalisé de manière à fournir des lots d'environ 100 g de  $\text{CF}_x$ . En outre, un traitement de minéralisation est nécessaire pour couvrir de manière homogène la surface des fibres d'une couche de silice. Celle-ci joue alors un rôle de protection vis-à-vis de l'oxydation à l'air et à chaud des fibres carbonées résultant de la défluoration thermique, quasi-totale à 700°C. Cet effet protecteur n'était pas attendu mais confère un avantage certain à ces nanocomposites. Les fibres de composition  $\text{CF}_{0,8}$  présentent une stabilité thermique étendue, jusqu'à 450°C. Une fois incorporées à 15 % dans la résine polysiloxane et minéralisation de celle-ci, les coefficients de frottement stabilisés en cyclage s'établissent à  $0,05 \pm 0,02$  à 160°C (nos mesures sur 200 cycles) et à  $0,080 \pm 0,002$  à 400°C (mesures ORAPI sur 2000 cycles). L'homogénéité du nanocomposite avec une excellente mouillabilité des fibres fluorées par la résine permet d'obtenir ces résultats. La reproductibilité des résultats doit être améliorée par une optimisation de la formulation et le contrôle de l'épaisseur du film déposé mais nos mesures communes avec ORAPI sont extrêmement prometteuses quant à l'utilisation des composites incluant des nanolubrifiants constitués de nanofibres de carbone hautement fluorés.

## Bibliographie

- [1] Panich AM. Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides. *Synthetic metals* 1999;100:169-85.
- [2] Zhang W, Dubois M, Guerin K, Bonnet P, Kharbache H, Masin F, et al. Effect of curvature on C-F bonding in fluorinated carbons: from fullerene and derivatives to graphite. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010;12(6):1388-98.
- [3] Zhang W, Dubois M, Guérin K, Hamwi A, Giraudet J, Masin F. Solid-state NMR and EPR study of fluorinated carbon nanofibres *Journal of Solid State Chemistry* 2008;181(8):1915-24.
- [4] Deshpande G, Rezac ME. Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethyl diphenyl siloxane). *Polymer Degradation and Stability* 2002;76:17-24.
- [5] Radhakrishnan TS. New Method for Evaluation of Kinetic Parameters and Mechanism of Degradation from Pyrolysis–GC Studies: Thermal Degradation of Polydimethylsiloxanes. *Journal of Applied Polymer Science* 1999;73:441-50.
- [6] Sun JT, Huang YD, Cao HL, Gong GF. Effects of ambient-temperature curing agents on the thermal stability of poly(methylphenylsiloxane). *Polymer Degradation and Stability* 2004;85:725-31.
- [7] Ben Difallah B, Kharrat M, Dammak M, Monteil G. Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder. *Materials and Design* 2012;34(0):782-7.
- [8] Bijwe J, Rajesh JJ, Jeyakumar A, Ghosh A, Tewari US. Influence of solid lubricants and fibre reinforcement on wear behaviour of polyethersulphone. *Tribology International* 2000;33(10):697-706.
- [9] Krawiec S. The synergistic effect of copper powder with PTFE in a grease lubricant under mixed friction conditions. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 2011;11(2):379-90.
- [10] Park C, Ounaies Z, Watson KA, Crooks RE, Smith Jr J, Lowther SE, et al. Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical Physics Letters* 2002;364(3–4):303-8.
- [11] Yu H, Hermann S, Schulz SE, Geßner T, Dong Z, Li WJ. Optimizing Sonication Parameters for Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes. *Chemical Physics*, In Press, Accepted Manuscript.
- [12] Cheng Q, Debnath S, O'Neill L, Hedderman TG, Gregan E, Byrne HJ. Systematic Study of the Dispersion of SWNTs in Organic Solvents. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010;114:4857-63.
- [13] Detriché S, Zorzini G, Colomer J-F, Fonseca A, Nagy JB. Application of the Hansen Solubility Parameters Theory to Carbon Nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 2008;8:6082-92.
- [14] Liu YR, Huang YD, Liu L. Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2007;67:2864–76.
- [15] Williams EA. Recent Advances in Silicon-29 NMR Spectroscopy. In: Webb GA, ed. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*: Academic Press 1984, p. 235-89.
- [16] Roualdes S, Berjoan R, Durand J. <sup>29</sup>Si NMR and Si2p XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Separation and Purification Technology* 2001;25(1–3):391-7.

- [17] Chamssedine F, Dubois M, Guérin K, Giraudet J, Masin F, Ivanov DA, et al. Reactivity of Carbon Nanofibers with Fluorine Gas. *Chemistry of Materials* 2006;19:161-72.
- [18] Touhara H, Okino F. Property control of carbon materials by fluorination. *Carbon* 2000;38(2):241-67.
- [19] Mallouk BL, Hawkins, M.P., Conrad, K., Zilm, G.E., Maciel and Bartlett N. Raman, Infrared and n.m.r. Studies of the Graphite Hydrofluorides *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 1985;314:179-83.
- [20] Giraudet J, Dubois M, Hamwi A, Stone WEE, Pirotte P, Masin F. Solid-State NMR ( $^{19}\text{F}$  and  $^{13}\text{C}$ ) Study of Graphite Monofluoride  $(\text{CF})_n$ :  $^{19}\text{F}$  Spin–Lattice Magnetic Relaxation and  $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$  Distance Determination by Hartmann–Hahn Cross Polarization. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004;109(1):175-81.
- [21] Delabarre C, Guérin K, Dubois M, Giraudet J, Fawal Z, Hamwi A. Highly fluorinated graphite prepared from graphite fluoride formed using  $\text{BF}_3$  catalyst. *Journal of Fluorine Chemistry* 2005;126(7):1078-87.
- [22] Dubois M, Giraudet J, Guérin K, Hamwi A, Fawal Z, Pirotte P, et al. EPR and Solid-State NMR Studies of Poly(dicarbon monofluoride)  $(\text{C}_2\text{F})_n$ . *The Journal of Physical Chemistry B* 2006;110(24):11800-8.
- [23] Liu F-Q, Künzel A, Herzog A, Roesky HW, Noltemeyer M, Fleischer R, et al. Synthesis and structures of paramagnetic organo titanium fluoride clusters. *Polyhedron* 1997;16(1):61-5.
- [24] Sheng J, Tang K, Cheng W, Wang J, Nie Y, Yang Q. Controllable solvothermal synthesis and photocatalytic properties of complex (oxy)fluorides  $\text{K}_2\text{TiOF}_4$ ,  $\text{K}_3\text{TiOF}_5$ ,  $\text{K}_7\text{Ti}_4\text{O}_4\text{F}_7$  and  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ . *Journal of Hazardous Materials* 2009;171(1–3):279-87.

# Conclusion



L'objectif principal de ce travail et le rôle assigné à notre laboratoire dans le projet INNOLUB, consistait à synthétiser et à incorporer dans un revêtement des nanocarbones fluorés stables à haute température et présentant de bonnes propriétés tribologiques, convenant ainsi aux conditions d'utilisation des différentes pièces mécaniques (rotule d'articulation de vanne de prélèvement d'air chaud, rotule de liaison mat-moteur avant), situées au niveau d'un moteur d'avion. Ces matériaux innovants ont pour rôle de limiter les frottements des pièces en contact, et de ce fait, de diminuer l'usure engendrée qui aboutit lorsqu'elle est importante, à une détérioration complète des pièces.

Pour ce faire, plusieurs types de nanocarbones de morphologie et de dimensionnalités différentes ont été étudiés : les nanofibres de carbone NFCs (1D, tubulaires), un mélange de nanodisques/nanocônes NDCs (majoritairement 2D, discotiques) et les noirs de carbone graphitisés NCGs (0D, sphériques). En outre, deux méthodes de fluoration différentes ont été utilisées pour fonctionnaliser ces matériaux de manière à moduler la distribution des atomes de fluor dans la matrice carbonée, en d'autres termes de nanostructurer les zones fluorées et non fluorées. La première, la fluoration directe conventionnellement employée, fait intervenir du fluor moléculaire gazeux  $F_2$ . La seconde, plus récente et issue du laboratoire, utilise un agent fluorant solide, le tétrafluorure de terbium  $TbF_4$ , qui par décomposition thermique produit du fluor atomique  $F^\bullet$ .

Concernant le choix initial des précurseurs carbonés, des matériaux possédant dans un premier temps une faible courbure ont été privilégiés, afin de favoriser la formation de liaisons C-F covalentes lors du processus de fluoration. Un taux de graphitisation élevé est aussi requis afin d'augmenter la température de fluoration et espérer ainsi une stabilité thermique plus étendue. Nous nous sommes donc intéressés tout d'abord aux nanofibres de carbone qui présentent en plus lorsqu'elles sont fluorées de très faibles coefficients de frottement, de l'ordre de 0,08 pour un taux de fluoration supérieur à 0,15 [1].

Les nanofibres de carbone ont été fluorées avec  $F_2$  (notées **F-T<sub>F</sub>**) et  $TbF_4$  (**T-T<sub>F</sub>**), et, après optimisation, des taux de fluoration similaires ont été obtenus suivant ces deux modes de fluoration. En considérant un taux de fluoration similaire, la fluoration directe par  $F_2$  est à privilégier car elle permet une augmentation de la stabilité thermique de plusieurs dizaines de degrés Celsius, comparativement à des NFCs fluorées par  $TbF_4$ . Les différences de comportement observées ne peuvent s'expliquer ni par la nature de la liaison C-F qui est covalente dans les deux cas, sans affaiblissement due à la courbure de la matrice carbonée, ni par la température de fluoration  $T_F$ , qui est plus importante dans le cas de la série **T-T<sub>F</sub>**. L'explication de cette différence réside dans la nanostructuration particulière des parties fluorées dans les NFCs [2]. La répartition des zones fluorées n'est pas identique selon l'espèce choisie (fluor moléculaire ou atomique), car le comportement en termes de diffusion et de réactivité de ces deux espèces diffère. Le fluor moléculaire entraîne une localisation des zones fluorées uniquement au niveau des couches externes des nanofibres. En revanche, le fluor atomique  $F^\bullet$  diffuse dans toute la

structure des nanofibres, engendrant ainsi la présence de zones fluorées réparties de manière homogène dans tout le volume du matériau. A taux de fluoration similaire, la répartition des atomes de fluor n'étant pas équivalente pour ces deux méthodes de fluoration, la défluoration thermiquement induite diffère, résultant en des résidus aux propriétés texturales distinctes [2]. Les caractérisations texturales opérées par microscopie électronique à balayage montrent clairement les différences. Dans le cas des NFCs fluorées par  $F_2$ , la défluoration consiste en un « pelage » des couches externes fluorées, par libération de divers gaz. Ce procédé n'entraîne aucune déstructuration des fibres car le cœur carboné non fluoré reste intact. Les nanofibres conservent de cette manière, leur forme tubulaire initiale, seul le diamètre moyen est réduit. Au contraire, dans le cas des NFCs fluorées par  $TbF_4$ , le retrait des atomes de fluor sous forme de gaz là aussi, entraîne une profonde modification structurale des nanofibres, qui perdent leur aspect tubulaire. La localisation homogène des atomes de fluor entraîne une décohésion complète lors du processus de défluoration et la libération des gaz. Les nanofibres apparaissent alors éclatées et divisées, ce qui conduit à des températures de décomposition, tant du point de vue de la liaison C-F que de celui du carbone résiduel, plus basses que pour des nanofibres fluorées par  $F_2$ .

Ainsi pour une matrice fermée comme celle des nanofibres de carbone, une fluoration directe par  $F_2$  s'avère plus favorable. Les conditions optimales de synthèse établies impliquent une température de fluoration  $T_F$  proche de  $465^\circ\text{C}$ , ce qui induit un taux de fluoration élevé avec un rapport atomique F/C de l'ordre de 0,86. Dans de telles conditions, les nanofibres fluorées sont stables sous air jusqu'à  $480^\circ\text{C}$ .

Pour étendre encore la stabilité thermique de ces nanocarbones fluorés, une méthode de synthèse dérivée de la fluoration directe a été développée. Il s'agit de la fluoration *flash* ; lors de cette synthèse, le fluor moléculaire gazeux  $F_2$  est introduit dès  $200^\circ\text{C}$ , puis lorsque la température de fluoration choisie est atteinte, le débit de fluor est activé durant une courte durée de 30 minutes. A l'aide de cette méthode de fluoration, une augmentation significative de la stabilité thermique de la liaison C-F est obtenue puisque cette dernière se décompose vers  $550^\circ\text{C}$ , soit un gain de  $70^\circ\text{C}$  par rapport à celle des nanofibres fluorées les plus stables synthétisées par une fluoration directe classique.

Après s'être intéressés aux nanofibres de carbone tubulaires, l'effet de la dimensionnalité des nanocarbones sur la stabilité thermique a été étudié. Nous avons étudié dans les mêmes conditions, et pour les deux méthodes de fluoration (directe et contrôlée), la stabilité thermique des nanodisques (2D) et des noirs de carbone graphitisés fluorés (0D). La fluoration contrôlée s'est révélée plus favorable pour ces deux matrices puisque les stabilités thermiques les plus étendues sont obtenues pour des échantillons fluorés par  $TbF_4$ , à haute température et donc avec des taux de fluoration F/C relativement élevés. Pour les NCGs, les conditions optimales de synthèse nécessitent une température de fluoration proche de  $480^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à un taux de fluoration de l'ordre de 0,83 ; les NDCs

eux sont les plus stables thermiquement lorsqu'une température de synthèse de 550°C est utilisée, ce qui entraîne l'obtention d'un fort taux de fluoration, autour de 0,95. Ces deux matrices sont respectivement stables sous air jusqu'à 565 et 570 °C.

Là encore, les différences s'expliquent en termes de répartition des zones fluorées. Pour les nanodisques, les zones d'accès pour le fluor sont principalement les bords de nanodisques (ou de nanocônes). Dans le cas d'une fluoration directe, l'accommodation des atomes de fluor se manifeste par un gonflement plus marqué sur les bords des nanodisques. Autrement dit, le taux de fluoration est supérieur dans une zone proche des bords de plan. En revanche, dans le cas d'une fluoration par  $\text{TbF}_4$ , l'incorporation des atomes de fluor est plus homogène, conduisant ainsi à un gonflement régulier des nanodisques. Cette structure ouverte, constituée de nanodisques empilés, se comporte donc différemment d'une structure fermée comme les nanofibres, formées de tubes emboîtés ou de feuillets enroulés sur eux-mêmes. Les termes ouvert ou fermé se réfèrent à la capacité de déplacement des unités structurantes de base (tube ou disque).

Le ou les disque(s) central (aux), à l'origine de la croissance des autres nanodisques, présente(nt) une réactivité moindre vis-à-vis du fluor. Mieux organisé(s) et moins réactif(s), il(s) est (sont) en effet moins sensible(s) à la fluoration. De ce fait, lors d'une fluoration contrôlée, la fluoration est homogène, sauf dans le(s) disque(s) central (aux) mieux graphitisé(s). Pour une fluoration directe, les bords de nanodisques présentent un taux de fluoration supérieur, le(s) nanodisque(s) central (aux) étant là aussi moins fluoré(s). Après défluoration thermique, des géométries totalement différentes sont obtenues. Les NDCs fluorés par  $\text{F}_2$  ont davantage été pelés à certains endroits, les plus fluorés, du fait d'une fluoration hétérogène. Dans le cas des NDCs fluorés par  $\text{TbF}_4$ , ceci n'est pas visible. Les ex-nanodisques présentent un aspect de voile très fin ondulés, et recroquevillés sur eux-mêmes. La défluoration entraîne un amincissement progressif des nanodisques (et nanocônes), aboutissant à l'isolement du (des) nanodisque(s) central (aux) peu ou pas fluoré(s), plus organisé(s) et graphitisé(s) qui se replie(nt) sur lui (eux)-même(s). Ce processus est systématiquement produit pour les échantillons fluorés par  $\text{TbF}_4$ , et occasionnellement pour ceux fluorés par  $\text{F}_2$ . Il est à noter que ce processus de fluoration contrôlée/défluoration constitue un moyen de produire des multifeuillets de graphène [3].

Les NDCs s'avèrent thermiquement plus stables que les NFCs fluorées, quel que soit le mode de fluoration employé (fluoration contrôlée ou directe classique). Ces différences s'expliquent par le mode d'empilement des plans carbonés. Une structure ouverte comme les NDCs, permet une libre évacuation des gaz de décomposition. En revanche, pour une structure fermée comme celle des NFCs, la défluoration entraîne une déstructuration et donc une déstabilisation de la matrice si les atomes de fluor sont répartis dans tout le volume.



Pour la matrice OD comme les NCGs, les mécanismes de fluoration-défluoration ont été élucidés et les meilleures stabilités thermiques obtenues avec une fluoration contrôlée par  $\text{TbF}_4$  s'expliquent de la même manière que pour les nanodisques de structure ouverte. Ceci nous conduit à considérer les NCGs fluorés comme une structure de ce type.

La fluoration directe associée à de forts taux de fluoration (car plus stables thermiquement) conduit à la formation de particules fragiles, en parties scindées qui se détériorent du fait d'une accumulation trop importante d'atomes de fluor en périphérie. Au contraire, dans le cas d'une fluoration contrôlée, le mécanisme de fluoration plus homogène conduit à la formation de particules stables et peu ou pas abîmées. Ainsi, après un traitement thermique à haute température, les NCGs fluorés par  $\text{F}_2$ , davantage fragilisés, se décomposent à plus basse température.

A taux de fluoration, structure et liaison C-F similaires, une double structuration des nanomatériaux doit être considérée pour expliquer leurs comportements thermiques parfois opposés : d'une part, la nature fermée ou ouverte du précurseur carboné, et d'autre part, la répartition des atomes de fluor, homogène dans tout le volume ou plus marquée sur les zones externes. Ces mêmes critères ont été retenus pour expliquer les propriétés tribologiques, systématiquement étudiés.

L'ensemble des nanomatériaux fluorés étudiés présentent à température ambiante de faibles coefficients de frottement (inférieurs à 0,1) quelle que soit la méthode de fluoration utilisée.

A température ambiante et à faible taux de fluoration, les NCGs fluorés par  $\text{F}_2$  ( $\text{CF}_{0,13}$ ) présentent les coefficients de frottement les plus bas, avec  $\mu \approx 0,049 \pm 0,005$  sur environ 800 cycles. En revanche, pour des taux de fluoration plus importants, les NDCs fluorés par  $\text{F}_2$  ( $\text{CF}_{0,78}$ ) se démarquent avec un coefficient de friction moyen de  $0,048 \pm 0,002$  jusqu'à 2000 cycles.

Les tests effectués à  $160^\circ\text{C}$  ne mettent pas en valeur les mêmes matériaux. En effet, à faible taux de fluoration, ce sont désormais les NFCs fluorées par  $\text{F}_2$  ( $\text{CF}_{0,4}$ ) qui possèdent les meilleures propriétés de frottement, avec un coefficient de frottement  $\mu$  égal à  $0,015 \pm 0,002$  sur une centaine de cycles, avant que le tribofilm ne cède. Pour un taux de fluoration plus élevé, les NDCs fluorés par  $\text{TbF}_4$  ( $\text{CF}_{0,82}$ ) sont les plus performants, avec  $\mu$  égal à  $0,024 \pm 0,001$ . Toutefois, les NCGs fluorés par  $\text{TbF}_4$  ( $\text{CF}_{0,8}$ ) présentent également de bonnes propriétés tribologiques car leur coefficient de frottement est égal à  $0,038 \pm 0,001$ .

L'augmentation de la température de frottement oblige à considérer la stabilité thermique des différents nanocarbones. A l'exception de quelques matériaux, il semble que les carbones fluorés les moins stables thermiquement ( $T_{10}$  et  $T_{\text{C-F}}$  les plus bas) conduisent aux coefficients de frottement les plus bas. L'origine de ces observations est encore à déterminer, toutefois quelques hypothèses peuvent être proposées ; la pression de contact associée à une haute température locale, peut entraîner une défluoration partielle de la matrice, facilitant la formation du tribofilm. Les liaisons pendantes formées

lors de la rupture des liaisons C-F peuvent se recombinaient pour former des liaisons C-C, et aboutir à une matrice carbonée formée par densification. Le fluor libéré peut aussi réagir avec l'acier en contact et entraîner une modification en frottement.

Les nanocarbones fluorés constituent de bons lubrifiants solides tant à température ambiante qu'à haute température, même si dans ce derniers cas, les temps de cyclage sont moins longs. Les coefficients de frottement sont influencés par la méthode de fluoration (directe ou contrôlée) lorsque les taux de fluoration sont faibles. A taux de fluoration supérieurs, ces différences s'atténuent, excepté dans le cas des NFCs fluorées par  $F_2$  qui présentent à 160°C de meilleurs coefficients de friction pour une composition  $CF_{0,4}$  que pour  $CF_{0,8}$ .

En complément d'un classement selon les coefficients de frottement, les mécanismes de réduction des frottements et de formation du tribofilm ont été abordés. Des analyses MEB et EDX réalisées sur un film de NFCs  $CF_{0,4}$  ont permis de souligner l'évolution de la morphologie des NFCs fluorées sous frottement, en avançant une hypothèse de densification par compactage des débris de nanofibres. De plus, les cartographies EDX mettent parfaitement en exergue l'absence de corrélation systématique entre les zones fluorées et carbonées, ce qui permet de valider l'hypothèse de défluoration lors du frottement.

Après avoir défini les nanocharges fluorées les plus proches du cahier des charges en termes de propriétés thermique et tribologique, la mise en forme des charges lubrifiantes a été abordée en collaboration avec la société ORAPI, avec des NFCs fluorées dispersées dans un liant polymérique, stable à haute température.

Les divers essais de formulations effectués ont nécessité une grande quantité de charges lubrifiantes. Pour cela, il s'est avéré nécessaire de réaliser leurs synthèses à l'échelle « pré-industrielle », permettant l'obtention de batchs d'une centaine de grammes environ par manipulation. Ce dispositif de synthèse est optimisé et maîtrisé pour une fluoration directe par  $F_2$ . Ainsi, le choix s'est naturellement porté sur les NFCs fluorées. Un taux de fluoration F/C de 0,4 a été choisi pour les formulations des composites chez ORAPI. Ceci a été complété au sein du laboratoire, par des essais avec des nanofibres fluorées  $CF_{0,4}$  et  $CF_{0,8}$  ainsi que des NFCs vierges. Les liants étudiés sont des polymères siliconés, de type « polydimethylsiloxane-hydroxy terminated » (PDMSH) pour le laboratoire, et « polyméthylphénylsiloxane » (PMPS) pour ORAPI.

Par sonification, des dispersions stables de NFCs fluorées au sein des différents liants siliconés ont pu être obtenues, première étape de la mise en forme des composites [4].

Ceux formulés au laboratoire présentent différents pourcentages en masse de nanofibres, à savoir 5, 10, 15 et 25%. Le composite à 5% de  $CF_{0,4}$  dans la résine PDMSH présente un comportement

thermique similaire à celui des fibres  $\text{CF}_{0,4}$  seules, contrairement au composite à base de  $\text{CF}_{0,8}$  par exemple, moins stable thermiquement, et possédant de nombreux défauts morphologiques.

Les composites parallèlement formulés par ORAPI ont également été étudiés en température, et l'un d'eux de manière plus intensive. Du fait de leur expérience et de leur savoir-faire en formulation, les composites développés par ORAPI sont davantage aboutis. Nous avons cherché à comprendre les mécanismes de dégradation des fibres nanofluorées au sein de ce liant organique.

Au cours du traitement thermique, les NFCs fluorées se défluorent, et la résine PMPS se minéralise dès  $460^\circ\text{C}$ , les deux processus étant progressifs. La minéralisation se poursuit jusqu'à  $550^\circ\text{C}$ , conduisant de ce fait à la formation d'une couche d'oxyde de silicium autour des nanofibres et jouant un rôle protecteur. A  $700^\circ\text{C}$ , la défluoration est totale, et l'oxyde de silicium formé protège le cœur carboné resté intact [5].

La mise en forme des NFCs fluorées sous forme de film grâce à un liant polymérique est donc réalisable, et l'utilisation d'une résine type PMPS conduit à la formation d'un composite  $\text{SiO}_x/\text{C}$  stable thermiquement.

Leurs propriétés tribologiques sous air, à température ambiante et haute température (jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  pour les tests réalisés chez ORAPI) ont alors été évaluées. Les essais menés chez ORAPI ont été effectués à l'aide d'un tribomètre à géométrie sphère/plan. Après avoir été déposés sur les plans en acier, les composites testés ont subi un traitement thermique de 75 minutes à  $200^\circ\text{C}$  (ils sont nommés composites « polymérisés »). Certains d'entre eux ont en outre été soumis à un second traitement thermique de 30 minutes à  $550^\circ\text{C}$ , assurant ainsi la minéralisation de la résine (ils sont nommés composites « minéralisés »).

A température ambiante, les coefficients de frottement mesurés pour ces deux types de composites sont similaires, et de l'ordre de 0,1, ce qui en fait de bons lubrifiants solides. Cependant, des durées de vie plus longues (sur plusieurs milliers de cycles) sont obtenues avec les composites « polymérisés ». A haute température ( $400^\circ\text{C}$ ), les tribofilms cèdent sous l'effet de la pression de contact et les coefficients de frottement augmentent drastiquement pour atteindre des valeurs de l'ordre du coefficient de frottement acier/acier. Toutefois, un revêtement « minéralisé » plus résistant a présenté de très faibles coefficients de frottement pour cette température très élevée. En effet, un coefficient de friction moyen de  $0,08 \pm 0,01$  a été mesuré sur plusieurs centaines de cycles.

Ces résultats sont encourageants, car ils répondent aux différents points du cahier des charges. L'optimisation de la formulation, des traitements thermiques et de l'épaisseur des dépôts feront l'objet de travaux complémentaires.

Les composites synthétisés au laboratoire ont également été testés sous frottement à température ambiante, et jusqu'à 160°C. A température ambiante, les composites chargés en NFCs vierges et fluorées CF<sub>0,4</sub> présentent pour un taux de charges supérieur ou égal à 10%, des coefficients de frottement très élevés ( $\mu \approx 0,2$ ). Les meilleures performances ont été enregistrées pour un taux de charges de 5% ( $\mu \approx 0,1$ ). Dans le cas des composites à base de NFCs CF<sub>0,8</sub>, les coefficients de friction mesurés pour des taux de charge de 5, 15 et 25% en masse sont compris entre  $0,070 \pm 0,001$  et  $0,100 \pm 0,002$ . A 160 °C, les revêtements chargés en CF<sub>0,4</sub> et NFCs vierges ne sont pas suffisamment résistants ; des coefficients de frottement très élevés ( $0,3 \leq \mu \leq 0,4$ ) sont alors mesurés. En revanche, les composites chargés en CF<sub>0,8</sub> présentent comme à température ambiante des résultats prometteurs, puisque les coefficients de friction sont inférieurs à 0,1 et stables sur quelques centaines de cycles. Les meilleures performances sont obtenues pour un taux de charge de 15% ( $\mu \approx 0,05 \pm 0,02$ ).

Des caractérisations MEB associées à l'analyse EDX ont permis de proposer un mécanisme d'évolution des nanofibres, et du composite de manière générale, sous frottement à température ambiante. La morphologie des nanofibres a été étudiée après 60, 180 et 600 cycles. Avant frottement, le composite observé présente clairement les nanofibres recouvertes d'une couche de résine minéralisée, et selon une distribution aléatoire. Après quelques cycles de frottement, des débris de nanofibres sont observées au niveau de la trace. Les nanofibres sont détruites et cassées en plusieurs morceaux, laissant parfois apparaître un effeuillage, qui conduit à l'apparition des multifeuillets composant les nanofibres. Ces dernières, très abimées, sont après plusieurs cycles de frottement pelées et conduisent ainsi à la formation de couches densifiées, formées par l'accumulation de nanofibres détruites et aplaties. Les analyses EDX effectuées sur les différentes traces, ont permis d'établir des cartographies localisant essentiellement les éléments carbone, fluor, silicium et titane. L'étude de ces différentes cartographies et l'analyse EDX plus sélective à certains endroits, ont confirmé la défluoruration des NFCs fluorées au cours du frottement. Ces observations faites pour le composite NFCs CF<sub>0,8</sub>/PDMSH concordent avec les différentes caractérisations effectuées sur la poudre NFCs CF<sub>0,4</sub>.

Les perspectives de ce travail portent entre autres sur le mécanisme de frottement à chaud, qui reste à être étudié de manière plus approfondie, ce qui permettrait de comprendre les différences de comportement notamment par exemple en termes d'amélioration du coefficient de frottement pour un matériau testé à haute température.

De plus, la mise en forme de nanolubrifiants à base de nanocarbones fluorés constitue un domaine de recherche très vaste et encore peu exploré. Ce travail permet de mettre en relief les potentialités, à conditions d'optimiser la formulation en permettant de conserver voire d'améliorer les principales propriétés de la charge lubrifiante (haute stabilité thermique et faible coefficient de frottement).

Le développement de procédé de synthèse permettant d'étendre la stabilité thermique de nanocarbones fluorés doit être poursuivi, et la transposition de ces nouvelles techniques de synthèse à l'échelle « pré-industrielle » doit être étudiée.

La fluoration flash devra être utilisée sur les nanodisques et noirs de carbone graphitisés.

Pour revenir au cahier des charges du projet INNOLUB, une nouvelle méthode de synthèse de nanocarbones fluorés disposant d'une stabilité thermique étendue jusqu'à 550°C pour les NFCs fluorées, appelée méthode *flash* et présentant également de faibles coefficients de frottement, même à haute température ( $\mu \approx 0,015 \pm 0,002$  à 160°C pour les NFCs  $\text{CF}_{0,4}$  fluorés par  $\text{F}_2$ ) a été inventée durant cette thèse. De plus, notre collaboration avec la société ORAPI pour la formulation d'un vernis composite à base de NFCs fluorées, a permis d'aboutir à la synthèse d'un composite stable jusqu'à 700°C et présentant une structure particulière (formation d'une couche de  $\text{SiO}_2$  à la surface des nanofibres). Plusieurs composites formulés à base de NFCs  $\text{CF}_{0,4}$  présentent à température ambiante, mais aussi à 400°C, des coefficients de friction prometteurs ( $\mu \approx 0,1$ ).

## Bibliographie

- [1] Nomède-Martyr N, Disa E, Thomas P, Sauldubois A, Mansot J-L, Dubois M, et al. Tribological properties of fluorinated nanocarbons with different shape factors. *Journal of fluorine chemistry*. 2012, sous presse.
- [2] Disa E, Dubois M, Guérin K, Kharbache H, Masin F, Hamwi A. The effect of nanostructure on the thermal properties of fluorinated carbon nanofibres. *Carbon*. 2011;49:4801-11.
- [3] Ahmad Y, Disa E, Dubois M, Guérin K, Dubois V, Zhang W, et al. The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones. *Carbon*. 2012;50:3897-908.
- [4] Nomède-Martyr N, Disa E, Guérin K, Dubois M, Frezet L, Hamwi A. Enhanced concentration of dispersed nanotubes in organic solvents through their functionalization by fluorination. To be submitting.
- [5] Disa E, Guérin K, Dubois M, Nomède-Martyr N, Jestin F, Hamwi A, et al. Synthesis of carbon/silica core-shell nanofibre from long life stable dispersion of fluorinated carbon nanofibres into solvated polysiloxane *Carbon*, submitted. 2012.



# Annexes





## Sommaire : Annexes

1 Résonance Magnétique Nucléaire .....	223
1.1 Généralités .....	223
1.2 Théorie .....	224
1.2.1 Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID) .....	226
1.2.2 La relaxation de l'aimantation nucléaire .....	226
1.2.3 Le temps de relaxation longitudinale $T_1$ (spin-réseau) .....	226
1.2.4 Le temps de relaxation transversale $T_2$ (spin-spin) .....	227
1.3 Séquences RMN .....	228
1.3.1 Séquence « simple » .....	228
1.3.2 Séquence de saturation-récupération .....	228
1.3.3 Séquence d'écho solide .....	229
1.3.4 Séquence CP-MAS .....	229
1.4 La RMN appliquée aux carbones fluorés .....	230
2 Diffraction des rayons X .....	233
3 Spectroscopie Raman .....	235
3.1 Applications aux matériaux carbonés .....	235
3.2 Application aux carbones fluorés .....	237
4 Microscopie à force atomique .....	238
4.1 Les forces mises en jeu .....	238
4.2 Instrumentation .....	239
4.3 Les principaux modes de fonctionnement .....	240
4.3.1 Le mode contact .....	240
4.3.2 Le mode frottement .....	240
4.4 Le mode vibrant .....	240
5 Microscopies électroniques à balayage et en transmission .....	242
5.1 Microscope électronique à balayage .....	242
5.1.1 Microscope électronique en transmission .....	244
6 Techniques de mesure des propriétés tribologiques .....	246
6.1 Présentation du tribomètre de l'ICCF .....	246
6.2 Méthodes de dépôt .....	247
6.3 Présentation du tribomètre d'ORAPI .....	247



# 1 Résonance Magnétique Nucléaire

## 1.1 Généralités

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin  $I$  différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ ,  $I = 1/2$  contrairement à  $^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$ ,  $I = 0$ ).

La RMN a été découverte en 1946 suite aux nombreux progrès réalisés dans différents domaines tels que l'électronique ou la production de radio fréquences. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice.

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de  $2I + 1$  niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les  $2I$  transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor :  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique  $\gamma$  qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique  $B_0$  qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN. Cette méthode d'étude est non-destructive, elle est souvent réalisée en phase liquide et homogène.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenner complètement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport au champ magnétique statique  $B_0$  ; le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en

phase liquide. Ce qui conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et une meilleure résolution des spectres.

## 1.2 Théorie

Une population  $N$  de noyaux atomiques placés dans un champ magnétique  $B_0$  constitue un véritable oscillateur de fréquence propre  $\omega_0$ . Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il absorbe son énergie puis la dissipe par relaxation. Si la fréquence de l'onde est égale à  $\omega_0$  alors l'absorption de l'énergie sera maximale. La relaxation rend ce phénomène observable et permet de l'étudier.

Deux modèles, un classique et l'autre quantique, permettent de décrire la résonance magnétique nucléaire. Le modèle quantique est une description au niveau atomique en opposition avec le modèle classique qui propose une vision plus globale du phénomène. Seule la description classique sera abordée ici afin de décrire les bases de la RMN de façon la plus "simple" possible.

Le noyau d'un atome possède un moment magnétique  $m$  qui, placé dans un champ magnétique  $B_0$ , est soumis à un couple de force. Les équations de la mécanique classique permettent de prévoir le mouvement du vecteur  $m$ . Celui-ci possède un mouvement de rotation dont le moment angulaire est parallèle au champ  $B_0$ . Ce mouvement est appelé mouvement de précession de Larmor à la vitesse  $\omega_0$  (ou à la fréquence  $\nu_0$ ) (Figure 130). Des noyaux identiques tournent à la même vitesse et dans le même sens. Projeté sur l'axe  $Oz$  parallèle à  $B_0$ , leurs vecteurs ne peuvent prendre que deux orientations différentes  $m = \pm \frac{1}{2}$  (cas le plus simple, avec  $I = \frac{1}{2}$  pour  $^1H$ ,  $^{19}F$  et  $^{13}C$ ), les autres étant interdites.

La relation de Larmor lie la fréquence à l'intensité du champ magnétique :  $\omega = \gamma B_0$  ou  $\omega_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$ ; le facteur de proportionnalité  $\gamma$ , appelé rapport gyromagnétique, est caractéristique du noyau étudié. Le moment magnétique macroscopique  $M$  est la somme vectorielle de tous les moments élémentaires des noyaux composant l'échantillon. Les noyaux dits  $N_+$  ont pour moment magnétique  $m_+ = +\frac{1}{2}$  et ceux dits  $N_-$ ,  $m_- = -\frac{1}{2}$ . Leur somme entraîne donc un moment  $M$  qui, étant la somme d'un très grand nombre de moments, est statistiquement orienté suivant  $B_0$ . La population des deux niveaux est régie par la loi de Boltzmann.  $\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{-\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)h\omega_0}{kT}} = e^{\frac{-h\omega_0}{kT}}$ . L'énergie d'un niveau est  $E = -\gamma h m B_0$ .

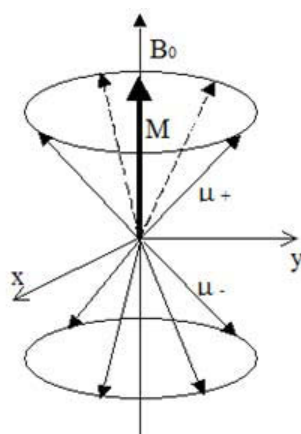


Figure 130 : Mouvement du moment magnétique élémentaire  $M$  dans un champ  $B_0$

Lorsque l'on applique une onde électromagnétique oscillante dans un solénoïde perpendiculaire à  $B_0$ , un champ magnétique oscillant  $B_1$  perpendiculaire à  $B_0$  est produit. Le moment magnétique  $M$  va alors s'incliner par rapport à  $Oz$  (et  $B_0$ ) et tourner autour de  $B_0$ . Après l'arrêt de l'oscillation du champ  $B_1$ , le moment magnétique  $M$ , va reprendre sa position initiale c'est à dire parallèle à  $B_0$ .

Le basculement du moment magnétique nucléaire par rapport à sa position initiale est habituellement quantifié par l'angle parcouru plutôt que par l'énergie transférée nécessaire à ce basculement. Cet angle est proportionnel à l'intensité de l'onde et à la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN du solide (très intense) permettent des durées d'émission très brèves, de l'ordre de quelques microsecondes. Il s'agit alors d'impulsions de radiofréquence, parfois aussi appelées impulsions d'excitation. Ainsi, on parle d'impulsions de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ , selon que, à la fin de l'impulsion, l'aimantation a été basculée de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ . Le plus souvent des impulsions de  $90^\circ$  ou de  $180^\circ$  sont utilisées (Figure 131).

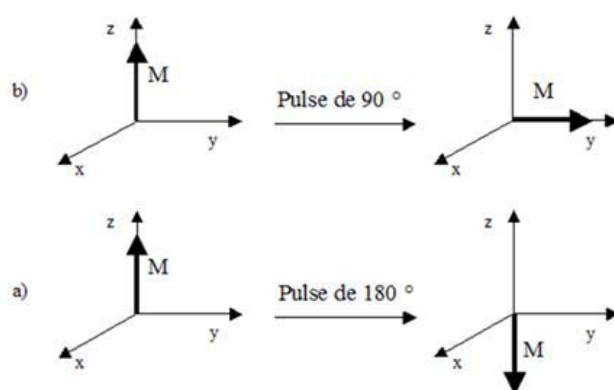


Figure 131 : Exemples d'impulsions RMN : (a) impulsion de  $180^\circ$  (b) impulsion de  $90^\circ$

Le signal RMN enregistré est la variation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre qui s'effectue selon une évolution complexe. Il est important, pour décrire ce retour à l'équilibre, de définir

deux composantes de l'aimantation nucléaire dans un repère Oxyz dont l'axe Oz est parallèle au champ magnétique et le plan Oxy représente un plan perpendiculaire (Figure 132).

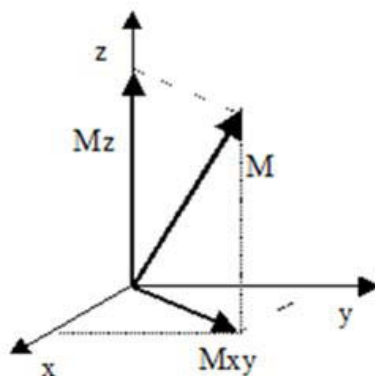


Figure 132 : Décomposition du vecteur  $M$  en ses composantes longitudinales  $M_z$  et transversale  $M_{xy}$

A chaque instant de son évolution, le vecteur moment magnétique peut être décrit par sa projection sur la direction de  $B_0$  appelée composante longitudinale notée  $M_z$ , et sa projection sur le plan perpendiculaire à  $B_0$  appelée composante transversale notée  $M_{xy}$ .

A l'équilibre, la composante transversale est nulle, et la composante longitudinale a une valeur maximale  $M_0$ . Après une impulsion de  $90^\circ$ , la composante longitudinale est nulle et la composante transversale est maximale. Le retour à l'équilibre à partir de cette position peut être décomposé en deux mouvements élémentaires dits de précession et de relaxation.

### 1.2.1 Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID)

Sitôt écarté de sa position d'équilibre, le vecteur moment magnétique est animé d'un mouvement de rotation autour du champ magnétique  $B_0$ . Ce mouvement de rotation est désigné sous le terme de précession. L'adjectif « libre » que l'on ajoute souvent au terme de précession fait référence à l'arrêt de la contrainte que représente l'impulsion d'excitation. La fréquence de ce mouvement de précession est égale à la fréquence de résonance de l'aimantation, donnée par la relation de Larmor.

### 1.2.2 La relaxation de l'aimantation nucléaire

Ce phénomène représente son retour proprement dit à la position d'équilibre. En d'autres termes, ce retour correspond à la disparition de l'aimantation transversale et à la récupération de l'aimantation longitudinale. Deux durées caractéristiques sont définies : l'une pour la récupération de l'aimantation longitudinale, l'autre pour la disparition de l'aimantation transversale.

### 1.2.3 Le temps de relaxation longitudinale $T_1$ (spin-réseau)

Après l'impulsion de radiofréquence, l'aimantation longitudinale retourne vers sa valeur d'équilibre. On montre que la vitesse de retour, noté  $dM_z/dt$ , de l'aimantation longitudinale est, à chaque instant  $t$ ,

proportionnelle à la différence entre l'aimantation longitudinale  $M_z(t)$  et sa valeur d'équilibre  $M_0$ . Le coefficient de proportionnalité a la dimension inverse d'un temps, et est exprimé par la constante  $1/T_1$  :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}$$

La constante de temps  $T_1$  définie par ces relations est appelée temps de relaxation longitudinale (ou temps de relaxation spin-réseau). Cette relation montre que si le temps  $T_1$  est court, la vitesse de retour de l'aimantation est grande, ce qui signifie que l'aimantation longitudinale revient rapidement vers sa position d'équilibre, alors qu'un temps  $T_1$  long signifie à l'inverse un retour lent vers la position d'équilibre.

Comme  $T_1$  est un temps caractéristique d'échange entre les molécules et le réseau, il est fonction de la dynamique moléculaire et donc de la température. L'évolution du  $T_1$  permet dès lors d'identifier les caractéristiques du mouvement.

#### **1.2.4 Le temps de relaxation transversale $T_2$ (spin-spin)**

A l'équilibre, l'aimantation transversale est nulle, puisque l'aimantation est strictement parallèle au champ magnétique. Dès la fin d'une impulsion de  $90^\circ$ , l'aimantation transversale commence à décroître. La décroissance est d'abord rapide puis d'autant plus lente que l'aimantation transversale diminue. Plus précisément, la vitesse de décroissance, notée  $dM_{xy}/dt$  est, à chaque instant  $t$ , proportionnelle à l'intensité de l'aimantation transversale  $M_{xy}(t)$ .

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2}$$

Là encore, la constante de proportionnalité a une dimension inverse d'un temps ; elle est notée  $1/T_2$ . Dans cette expression, le signe « - » signifie simplement que l'aimantation transversale décroît. Cette relation permet de définir la constante de temps  $T_2$  appelée temps de relaxation transversale (ou temps de relaxation spin-spin).

Dans le cas d'un FID (signal temporel) possédant plusieurs signaux RMN issus de noyaux non équivalents, celui-ci devient extrêmement difficile à interpréter car les différentes contributions sont difficilement séparables. Une transformée de Fourier du signal temporelle est donc effectuée et un signal fréquentiel est obtenu, où toutes les contributions au FID se traduisent par autant de pics à des fréquences différentes.

Les spectres en RMN du solide reflètent en général les contributions des différentes interactions qui sont assez importantes dans les solides : Zeeman (interaction entre le spin nucléaire et le champ  $B_0$ ), dipolaire (interaction dipôle – dipôle à travers l'espace), quadripolaire (spin  $> 1/2$ ), déplacement chimique anisotrope (effets d'écrans). Il est donc essentiel, pour pouvoir obtenir des informations, de



séparer ou de supprimer les effets des différentes interactions. Un certain nombre d'expériences RMN (séquences impulsionnelles) permet de supprimer ces interactions.

### 1.3 Séquences RMN

#### 1.3.1 Séquence « simple »

Il s'agit de la séquence la plus simple utilisée, elle consiste en une seule impulsion de  $90^\circ$ , la FID est enregistrée immédiatement après un temps mort lié à l'électronique (Figure 133). Le temps minimum entre deux séquences (appelé temps de recyclage  $d1$ ) étant égal à environ cinq fois  $T_1$ , temps nécessaire au rétablissement de l'aimantation selon  $z$ . Pour chaque composé et chaque noyau, les paramètres sont optimisés : la puissance de l'impulsion en fixant son temps entre 3,5 et 5,5  $\mu\text{s}$  et le temps de recyclage.

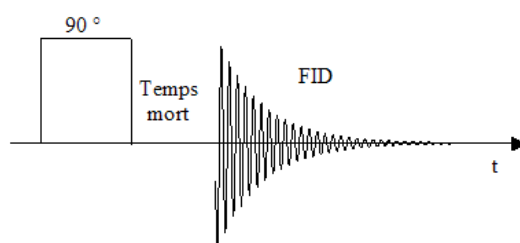


Figure 133 : Représentation schématique de la séquence « simple »

#### 1.3.2 Séquence de saturation-récupération

Cette séquence est utilisée pour mesurer le temps de relaxation spin réseau  $T_1$ . Pour ce faire la séquence utilise cinq impulsions de  $90^\circ$ , permettant de basculer l'aimantation dans le plan XY (saturation) (Figure 134). Une dernière impulsion de  $90^\circ$  permet ensuite d'enregistrer le FID après un temps variable (récupération). La courbe  $M_z(t)$  (Figure 135) est ainsi construite et l'équation suivante permet d'en extraire le  $T_1$ .

$$M_z(t) = M_0 \times (1 - e^{\frac{-t}{T_1}})$$

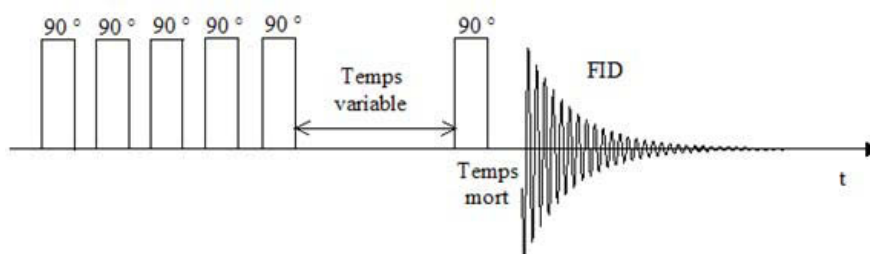


Figure 134 : Représentation schématique de la séquence de saturation-récupération

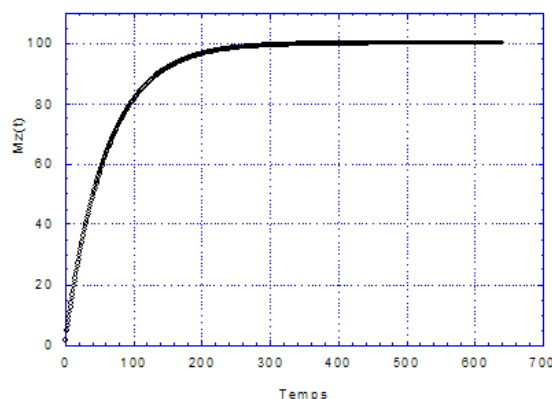


Figure 135 : Courbe de récupération de l'aimantation après saturation

### 1.3.3 Séquence d'écho solide

Les signaux RMN pour les solides étant dans la majorité des cas très courts, la non possession du début du FID, coupé par le temps mort situé entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition, peut s'avérer préjudiciable quand il s'agit de quantifier le nombre de noyaux impliqués. L'utilisation d'une séquence d'« écho solide » permettant de mesurer le signal complet en s'affranchissant du temps mort est alors indispensable. La séquence employée pour les solides est la suivante : deux impulsions de  $90^\circ$  déphasées de  $90^\circ$  sont utilisées, elles sont séparées d'un temps  $\tau$ , l'acquisition débutant à ce même temps  $\tau$  après la seconde impulsion (Figure 136).

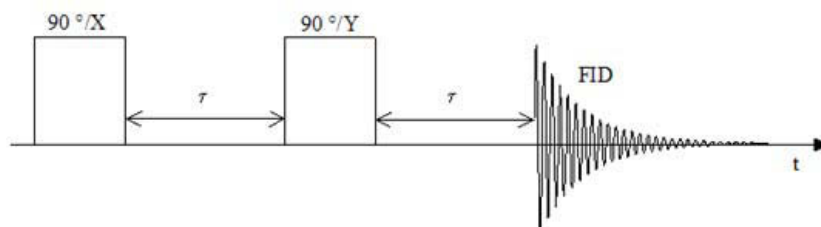


Figure 136 : Représentation schématique de la séquence d'écho solide

### 1.3.4 Séquence CP-MAS

Certains noyaux comme le proton  $^1\text{H}$  ou le fluor  $^{19}\text{F}$  possèdent une abondance élevée (100 % pour le fluor), par contre d'autres noyaux comme le carbone  $^{13}\text{C}$  ont une abondance extrêmement faible (1,1 %) ainsi qu'un temps de relaxation spin-réseau long. Ceci a pour conséquence un allongement très important du temps d'acquisition pour ce type de noyaux. La séquence de Polarisation Croisée (Cross-Polarisation) (Figure 137) consiste à transférer l'aimantation du noyau abondant (I) vers le noyau peu abondant (S). La condition de Hartmann-Hahn,  $\omega = \gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}$  (ici  $I=^{19}\text{F}$  et  $S=^{13}\text{C}$ ), permet l'échange d'énergie entre les deux types de noyaux (des fluors vers les carbones). L'intensité du signal des carbones est alors augmentée d'un facteur égal à  $\frac{\gamma_I}{\gamma_S} = \frac{\gamma_F}{\gamma_C} = 3,7$ . De plus le temps de répétition utilisé est, dans ce cas, de cinq fois le  $T_1$  des fluors ; le temps de relaxation des carbones, plus long,

n'est plus considéré. La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenniser l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique de sorte que seule une raie fine unique correspondant au déplacement chimique isotrope est alors présente. En réalité, il apparaît dans le spectre des bandes de rotation écartées entre elles d'une valeur en Hz égale à la vitesse de rotation. Ces raies n'apparaissent que sur une largeur correspondant à la raie "statique". Si une vitesse suffisamment élevée est utilisée, les bandes de rotation sont déplacées à l'extérieur de la raie et elles disparaissent. Le problème des spectres  $^{19}\text{F}$  réside dans un couplage dipolaire homonucléaire fort entre noyaux de fluor, qui entraîne des signaux très larges, et par conséquent la vitesse de rotation devrait être extrêmement élevée pour « éliminer » les bandes de rotation.

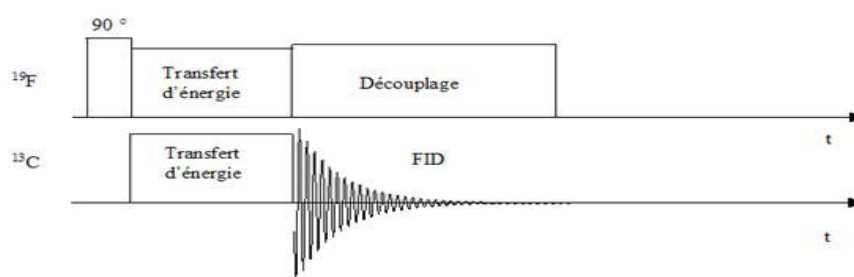


Figure 137 : Représentation schématique de la séquence de Cross Polarisation (CP)

## 1.4 La RMN appliquée aux carbones fluorés

La RMN est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des graphites fluorés et des composés d'intercalation du graphite. Elle permet d'étudier spécifiquement un noyau, des espèces intercalées ( $^{19}\text{F}$  de nombre de spin nucléaire  $I = 1/2$ ,  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ) ou  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ )) pour leur identification au sein de la matrice fluorocarbonée ( $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$ ). La force des interactions entre les noyaux de fluor et de carbone renseigne sur la nature de la liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone. La dynamique moléculaire dans ces matériaux, pourra être appréciée par l'évolution en température des temps de relaxation spin-réseau (ou relaxation longitudinale)  $T_1$  ou spin-spin  $T_2$  (relaxation transversale). Le mouvement des espèces intercalées et la déformation de la matrice fluorocarbonée peuvent ainsi être appréhendés. A la différence d'autres techniques utilisant l'interaction matière-onde électromagnétique, telle que la diffraction des rayons X, la RMN du solide reste sensible pour des matériaux non organisés cristallographiquement, fournissant des informations multiples sur l'ordre local autour du noyau considéré. Le Tableau 15 résume les différentes conditions expérimentales utilisées et la spécificité de chaque noyau. Une séquence simple fut appliquée, du type : impulsion de  $\pi/2$  pendant un temps  $PL_1$  -acquisition- recyclage (temps  $D_1$ ).  $D_1$  doit être supérieur ou égal à  $5T_1$ , le temps de relaxation spin-réseau. Les valeurs mesurées à l'air pour les phases  $(\text{CF})_n$  et  $(\text{C}_2\text{F})_n$  sont proches de 500 et 210 ms, c'est pourquoi un temps de recyclage de 3 secondes est choisi.

Tableau 15 : Conditions expérimentales utilisées et spécificités des noyaux  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ 

Noyau	Spin nucléaire I	Abondance isotopique (%)	Fréquence de résonance (MHz)	Sensibilité relative	Référence externe	Séquence-condition $\pi/s$ – acquisition- $D_1$
$^{13}\text{C}$	1/2	1,108	73,4	$1,59.10^{-2}$	Tétraméthylsilane (TMS)	$D_1^{**} = 25\text{s}$ MAS*
$^{19}\text{F}$	1/2	100,00	282,2	0,83	$\text{CFCl}_3$	$D_1 = 3\text{s}$ Statique MAS

\* : *Magic Angle Spinning*

\*\* :  $D_1 > 5T_1$  ( $T_1 = 450\text{ ms}$  pour  $(\text{CF})_n$ )

Les mesures RMN sur le  $^{19}\text{F}$  ont été réalisées en rotation à l'angle magique grâce à une sonde BRUKER spéciale fonctionnant avec des rotors de 4 mm. Les mesures RMN sont obtenues grâce à un spectromètre BRUKER AVANCE III du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Université Blaise Pascal.

Les graphites fluorés covalents de type structuraux  $(\text{CF})_n$  et  $(\text{C}_2\text{F})_n$  possèdent des temps de relaxation  $T_1$  spin-réseau  $^{19}\text{F}$  proches de 450 et 210 ms à la fréquence de 282 MHz [1, 2]. Des études récentes ont montré que les molécules de dioxygène paramagnétiques adsorbées à la surface de carbones fluorés influaient sur la relaxation nucléaire [2, 3]. Ceci a pour conséquence une réduction significative du temps de relaxation nucléaire spin-réseau en présence de  $\text{O}_2$  physisorbé. Dans le cas de  $(\text{CF})_n$  covalent, les valeurs  $T_1$  pour les noyaux  $^{19}\text{F}$  étaient de 0,45 s en présence d' $\text{O}_2$  et 10,10s après son élimination sur le dégazage sous vide secondaire [2]. Cet effet de  $\text{O}_2$  dépend de la surface spécifique du solide, c'est-à-dire de la quantité d'oxygène physisorbé.

D'autres effets règlent également la relaxation nucléaire [4] :

- i) Les mouvements moléculaires liés aux paramètres structuraux. Le  $T_1$  mesuré en  $^{19}\text{F}$  pour le fluorure de graphite préparé à température ambiante (en utilisant un catalyseur  $\text{IF}_5$ ) et post-traité sous  $\text{F}_2$  à  $530^\circ\text{C}$  est de 595 ms à l'air [1]. Pour un graphite fluoré covalent conventionnel  $(\text{CF})_n$  ( $T_1 = 450\text{ ms}$ ), la présence d'un mouvement moléculaire ayant une énergie d'activation de  $1,169\text{ kJ.mol}^{-1}$  a été reportée [2] ; cette valeur est compatible avec une oscillation simple de la liaison C-F.
- ii) Les centres paramagnétiques internes qui, dans le cas des carbones fluorés, sont souvent des liaisons pendantes ayant un spin électronique localisé.

Contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent les mécanismes de

relaxation nucléaire dans les solides, se traduisant par un élargissement et une déformation importante des spectres. En RMN du fluor 19, le couplage dipolaire domine généralement alors que pour le carbone 13, l'anisotropie de déplacement chimique constitue le phénomène majeur. Pour réduire, voire annuler ces effets, la procédure de rotation à l'angle magique est employée. Les déplacements chimiques  $\delta$  de la Figure 138 extraits des publications concernant différents matériaux fluorés : graphite [5-8], charbons [9], coronène (molécule plane de formule  $(C_{24}H_{12})$  constituée de phényles accolés) [9] et polymères fluorés [10] sont dépendants de la force des interactions entre les atomes de carbone et de fluor.

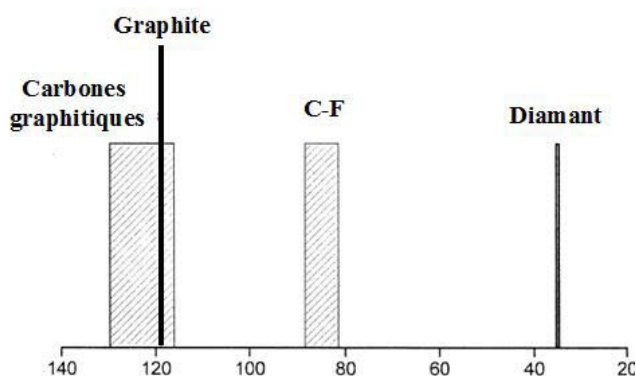


Figure 138 : Déplacements chimiques en ppm pour les noyaux  $^{13}C$  des graphites fluorés, la référence est le TMS [11]

En RMN du  $^{13}C$ , alors que le déplacement chimique du graphite pur est attendu vers 120 ppm/TMS, le signal RMN des carbones graphitiques, possédant une hybridation  $sp^2$ , en interaction faible avec les atomes de fluor est mesuré dans un domaine de déplacements chimiques compris entre 115 et 130 ppm. La largeur de ce domaine s'explique d'une part par la grande variété de carbones fluorés étudiés et d'autre part par la force des interactions C-F. Lorsque les interactions entre atomes de fluor et de carbone sont plus fortes, autrement dit lorsque la covalence de la liaison C-F augmente, le déplacement chimique mesuré est compris entre 82 et 90 ppm. Enfin, les atomes de carbone de type diamant, dont l'hybridation est purement  $sp^3$ , possède un déplacement chimique proche de 42 ppm.

Le signal  $^{19}F$  RMN statique (sans MAS) de la matrice fluorocarbonée est en général très large, de l'ordre de la centaine de ppm, traduisant une rigidité de celle-ci. Le centre d'inertie de ce signal est situé vers -190 ppm/ $CFCl_3$  pour les composés  $(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$ . Les spectres RMN statiques de ces produits fluorés à haute température, présentent un profil où le sommet est plus aplati par rapport à une gaussienne pure. Ce profil, appelé enveloppe rectangulaire, est caractéristique de solides possédant un seul groupe de noyaux équivalents, mais du fait d'interactions dipolaires fortes, ce groupe se scinde en deux sous ensembles statistiquement indépendants : pour un spin nucléaire donnée, les 6 atomes de fluor dans son environnement proche se distingueront des noyaux du reste du matériau [11]. Une

interprétation similaire a été proposée pour les spectres RMN de fluorures inorganiques tels que LiF [12] et  $\text{CaF}_2$  [4], pour des composés organiques (naphtalène).

Cette interaction dipolaire forte peut être significativement réduite par la procédure de rotation à l'angle magique mais pas totalement annulée car cela nécessiterait une vitesse de rotation très élevée (de l'ordre de la largeur des signaux RMN exprimés en kHz soit 50 kHz alors que notre limite expérimentale avec un rotor de 4 mm est de 15 kHz).

Le gain de résolution grâce à la procédure MAS permet de distinguer aussi deux autres signaux, caractéristiques de groupements  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  formés en bords de plan ou sur les défauts structuraux. Leurs déplacements chimiques en fluor 19 sont proches de -120 et -80 ppm/ $\text{CFCl}_3$  respectivement. L'intensité relative de ces signaux renseignera indirectement sur le taux de désordre dans le carbone fluoré.

## 2 Diffraction des rayons X

L'identification de nos composés a été réalisée à partir de diffractogrammes de poudres. Ces derniers ont été enregistrés à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert suivant une géométrie de Bragg-Brentano (Figure 139).

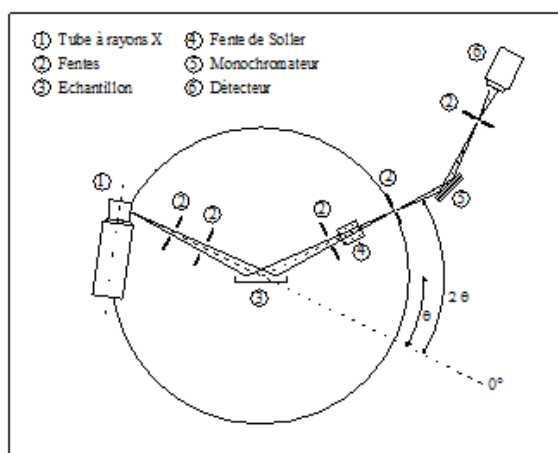


Figure 139 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre

Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante. La radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite a été utilisée. Le rayonnement issu du tube de rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur. L'ensemble est piloté par un ordinateur ce qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé en continu. Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas (pas de  $0,012^\circ$  à  $0,028^\circ$ ) avec des temps d'acquisition de 27 à 53 s par pas. Les

réglages "optiques" (fentes de Soller et fentes de réception) ont été optimisés pour augmenter la résolution.

Cette technique de base pour la caractérisation structurale de la matière cristallisée repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les résultats de la diffraction des rayons X permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique propre, donc pour un atome donné de numéro atomique  $Z$ , à ses  $Z$  électrons correspond un facteur de forme atomique (facteur de diffusion atomique).

Sur l'ensemble de la maille cristalline, l'amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et s'écrit comme suit :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp \left( -b_j \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right) \exp i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec  $N_j$  : nombre d'atomes

$f_j$  : facteur de diffusion de l'atome  $j$

$b_j$  : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$

$x_j, y_j, z_j$  : coordonnées réduites de l'atome  $j$

L'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure :

$$I = k F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

La formule de Scherrer est une formule utilisée en diffraction X sur des poudres ou échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de diffraction (ou des anneaux de Debye Scherrer) à la taille des cristallites.

Si  $t$  est la taille des cristallites (ou son diamètre si on l'estime sphérique),  $\varepsilon$  est la largeur intégrale d'un pic,  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'onde incidente et  $\Theta$  est la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme), alors la formule de Scherrer s'écrit :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta}$$

## 3 Spectroscopie Raman

### 3.1 Applications aux matériaux carbonés

La spectroscopie Raman s'avère être une technique intéressante pour l'étude des carbonés, grâce aux informations auxquelles elle permet d'accéder dont notamment l'état de désordre du carbone, difficilement appréciable par d'autres techniques de caractérisation.

Les spectres Raman des carbonés comportent généralement deux bandes caractéristiques notées **D** (désordre) et **G** (graphite). Pour une longueur d'onde d'excitation dans le visible, ces deux pics correspondent à des modes de vibrations associés à des carbonés hybridés  $sp^2$ , l'excitation résonnant avec les orbitales  $\pi$  de ces sites les rendant dominants par rapport aux carbonés  $sp^3$ .

Ainsi, les paramètres dont va dépendre le spectre, sont la présence de chaînes ou de cycles de C  $sp^2$ , le degré de désordre des longueurs et des angles de liaisons, la taille des particules de la phase  $sp^2$  et le rapport  $sp^2/sp^3$ .

La bande **G** est liée au mode de vibration d'élongation de la liaison entre toutes les paires de carbonés  $sp^2$  aussi bien dans les cycles que dans les chaînes. Dans le graphite cristallin, ce mode correspond à la symétrie  $E_{2g}$  en donnant un pic à  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Un élargissement de cette bande est interprété comme une augmentation du désordre des angles de liaisons.

La bande **D** est quant à elle due au mode de respiration des cycles à six carbonés du graphite de symétrie  $A_{1g}$  donnant un pic dans la gamme  $1300\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est absente dans le graphite cristallin à cause de restrictions de symétrie. Elle apparaît lorsque les plans graphitiques sont subdivisés en unités plus petites ; son intensité étant alors un indicateur du degré d'ordre des carbonés désordonnés.

Les paramètres importants du spectre permettant de caractériser les carbonés sont le rapport  $I_D/I_G$ , les positions des bandes **D** et **G** et leurs profils (notamment la largeur à mi-hauteur). Robertson et Ferrari ont proposé un classement de la variation de ces paramètres selon le type de carbonés rencontré en fonction du rapport C  $sp^2$ /C  $sp^3$  et du degré de désordre représentés sur la Figure 140.



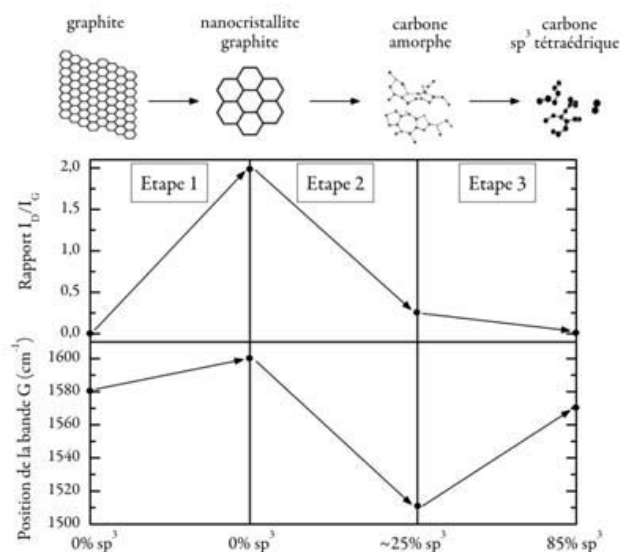


Figure 140 : Variation de la position de la bande G et du rapport  $I_D/I_G$  avec l'augmentation du désordre corrélée à une augmentation de la quantité de C  $sp^3$

Ce modèle en trois étapes met en évidence une division de plus en plus importante du carbone que ses auteurs qualifient de trajectoire d'amorphisation et qui est accompagnée d'une augmentation continue de la largeur à mi-hauteur des bandes **D** et **G**.

Toutefois, afin de pouvoir déterminer le rapport  $I_D/I_G$  ou la largeur à mi-hauteur par exemple, il est indispensable au préalable de procéder à un ajustement numérique correcte du spectre expérimental et à sa déconvolution.

Si généralement ces deux bandes sont simulées par deux gaussiennes, ceci n'est en toute rigueur valable que pour des carbones très graphitiques avec un rapport  $I_D/I_G$  proche de 0 : dès que ceux-ci présentent une faible part de désordre, la bande **G** principalement, présente une distorsion importante. Dans ce cas, une lorentzienne est utilisée pour simuler la bande **D** et une fonction asymétrique de Breit-Wigner-Fano (BWF) pour la bande **G**.

Une fois le spectre simulé, on peut accéder au rapport  $I_D/I_G$  (intensités qui correspondent dans ce cas à l'aire des pics déconvolués) qui lui-même permet de remonter à la valeur moyenne de la longueur de cohérence des plans de graphite noté  $L_a$ , paramètre important pour la quantification du désordre du carbone étudié. Les travaux de Ferrari montrent qu'il convient de distinguer deux cas de figure :

- Pour un carbone purement  $sp^2$  (appartenant à l'étape 1 du modèle), le calcul de  $L_a$  est basé sur la relation de Tuinstra et Koenig (T-K) :

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_a$$

où  $C(\lambda)$  est un paramètre lié à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda$  :  $C(\lambda) \approx C_0 + \lambda C_1$  avec pour  $400 \leq \lambda \leq 700$  nm,  $C_0 = -12,6$  nm et  $C_1 = 0,033$  nm

- Dans le cas où le carbone contient des carbones  $sp^3$ , donc appartenant aux étapes 2 et 3, la relation proposée par Ferrari et Robertson s'applique :

$$I_D/I_G = C'(\lambda) \cdot L_a^2$$

où  $C'(\lambda) = C(\lambda)/8$

### 3.2 Application aux carbones fluorés

La vibration de la liaison C-F n'est pas observable en Raman car elle est non polarisable. De plus, la fluorescence augmente avec le taux de fluoration. Cette technique ne sonde donc que les parties non fluorées, néanmoins affectées par les zones fluorées voisines. Les deux bandes caractéristiques des carbones sont alors observées : la bande G (graphitique vers  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) et la bande D (dite de désordre vers  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ). On exprime souvent le rapport  $I_D/I_G$  et celui-ci augmente avec le taux de fluoration. La position de la bande D change aussi avec le taux de fluoration. A titre d'exemple, l'évolution des spectres Raman pour un graphite fluoré de type  $(C_{2.5}F)_n$  post fluoré sous  $F_2$  pur est montré à la figure 12.

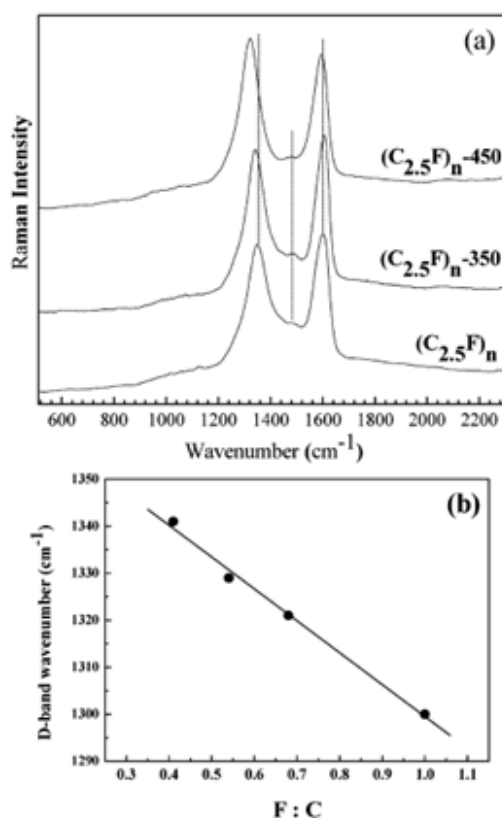


Figure 141 : (a) Spectres Raman de graphite fluoré de type  $(C_{2.5}F)_n$  post fluoré sous  $F_2$  pur à 350 et 450°C (b) Evolution du positionnement de la bande D en fonction du taux de fluoration

## 4 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est un outil d'imagerie de surface original qui fonctionne sans lentille ni faisceau électronique. Le principe utilisé est celui d'une pointe extrêmement fine que l'on approche de la surface de l'échantillon à des distances si faibles (de l'ordre de l'angström) que l'on peut mesurer les interactions entre les atomes de la surface et ceux de la pointe. Un levier solidaire de la pointe permet d'amplifier les variations locales de forces et ainsi de faire une cartographie de celles-ci. Cette cartographie de forces est intimement liée à la topographie de l'échantillon. Cette microscopie permet donc d'obtenir une image en trois dimensions et le profil à haute résolution de la surface d'un échantillon.

La microscopie en champ proche permet d'étudier tout type de matériau, à l'air mais aussi sous vide (voire ultra vide), sur des zones allant du nanomètre à plusieurs dizaines de micromètres.

### 4.1 Les forces mises en jeu

Dans un premier temps, lorsque la pointe s'approche de la surface, les forces d'attractions augmentent. Ensuite, si la pointe continue de se rapprocher les forces répulsives deviennent majoritaires.

La Figure 142 rapporte la variation des forces d'interaction entre la pointe et la surface avec la distance les séparant. Cette variation suit un potentiel de type Lennard-Jones.

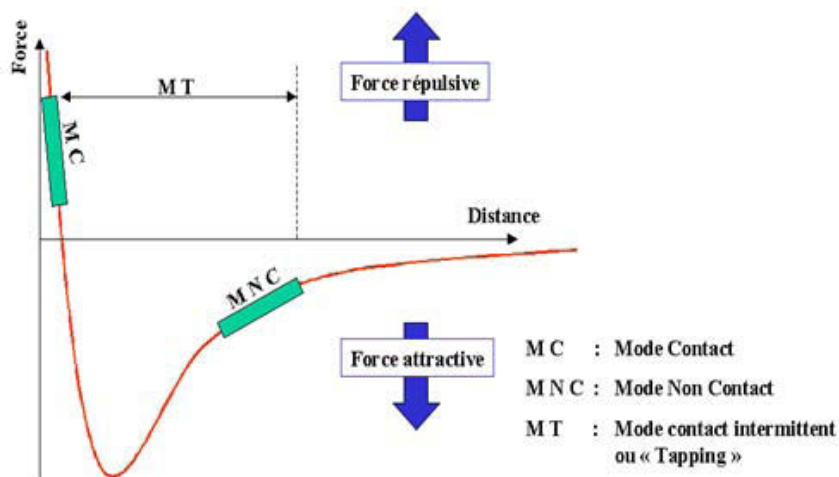


Figure 142 : Variation des forces d'interaction pointe-surface avec la distance. Domaines d'interactions des modes de fonctionnement.

A partir de cette évolution, trois modes principaux de fonctionnement d'un AFM sont accessibles, il s'agit : du **mode contact** (MC), du **mode non-contact** (MNC) et du **mode contact intermittent** (MT) (également appelé « **Tapping** »). Nous détaillerons ces modes plus loin.

## 4.2 Instrumentation

Le système d'amplification est un levier sur lequel est fixée la pointe. L'ensemble est assimilable à un oscillateur. Le levier, de forme variable, est assimilable à un ressort de raideur connue (entre 0,01 et 50 N/m), en mesurant la déflexion de ce ressort à l'aide d'un faisceau laser qui se réfléchit sur la tête du levier, on peut remonter aux forces s'exerçant sur celui-ci. La Figure 143 présente un levier en nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur lequel est fixée une pointe (également en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

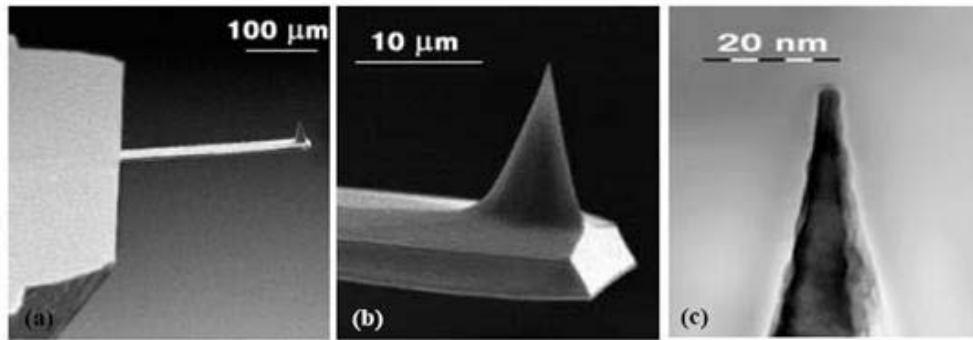


Figure 143 : Observations au MEB d'un levier utilisé en mode vibrant (a), de la pointe (b), de l'extrémité de la pointe (c)

Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe doit être le plus petit possible, généralement compris entre 5 et 50 nm.

Lors du balayage, la déflexion du levier est détectée par un système optique composé d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique (Figure 144). La cellule photodétectrice est constituée de quatre diodes qui reçoivent le faisceau laser dévié par le levier défléchi. Selon les déflexions du levier les éclairissements de chaque photodiode changent. Ces éclairissements sont convertis en tensions puis en unités de longueur. Les différences d'éclairement nous renseignent sur la position de la pointe à chaque instant. Une topographie des surfaces peut ainsi être obtenue.

Les déplacements de l'échantillon par rapport à la pointe sont réalisés par des céramiques piézoélectriques qui assurent les mouvements en X, Y et Z.

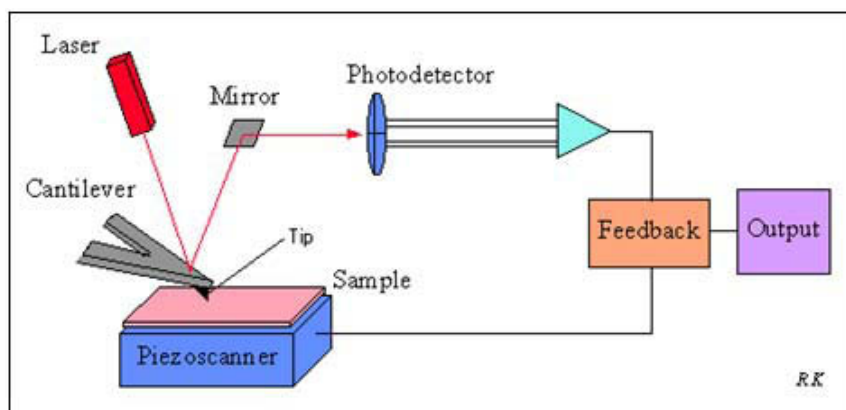


Figure 144 : Schéma de principe du système de détection de la déflexion du levier.

### 4.3 Les principaux modes de fonctionnement

#### 4.3.1 Le mode contact

Le mode contact fonctionne selon le principe qui a été présenté précédemment, les interactions entre nuages électroniques des atomes situés en surface de l'échantillon et sur la pointe de l'AFM sont à l'origine de **forces répulsives**. Ces forces sont très sensibles aux variations de distances.

Dans ce mode de fonctionnement, différents modes peuvent être utilisés : « Mode à déflexion constante ». On mesure des variations en Z de la céramique lors du balayage en (X,Y) pour maintenir la déflexion du levier constante. La pointe suit donc une isoforce. Les images obtenues nous renseignent donc sur la **topographie des surfaces** (3 dimensions).

#### 4.3.2 Le mode frottement

Il est possible de balayer la surface de l'échantillon perpendiculairement à l'axe du levier. Le levier subit alors, en plus de sa déflexion « normale », une torsion due aux **forces de frottements** ce qui déplace le faisceau laser sur les photodiodes dans le plan horizontal. Ce mode est utilisé pour obtenir la résolution atomique. Dans ce mode, les informations de frottement et de topographie sont intimement couplées.

### 4.4 Le mode vibrant

L'importance des forces mises en jeu en mode contact rend difficile l'utilisation de la pointe AFM sur des surfaces de matériaux mous. C'est en particulier le cas avec des matériaux organiques dont les surfaces pourraient être déformées par la pointe. On peut éviter de tels effets en travaillant dans le mode vibrant.

Dans ce mode, un bimorphe piézoélectrique soumet le levier à des oscillations à sa fréquence de résonance (quelques dizaines à quelques centaines de kHz, selon la forme géométrique de la pointe). La pointe ne touche pas la surface mais elle l'effleure à quelques dizaines d'ångström, les forces de

répulsion sont donc plus faibles que dans le cas du mode contact (Figure 145). Lors de l'approche de la pointe vers la surface, les forces de Van der Waals modifient la réponse en fréquence et en amplitude du levier. Suivant le mode de détection, on mesure soit la modification d'amplitude à fréquence donnée (modulation d'amplitude) soit la modification de fréquence à amplitude donnée (modulation de fréquence). Par exemple, l'asservissement de l'amplitude du levier permet de suivre le relief de la surface et ainsi d'avoir accès à la topographie de l'échantillon.

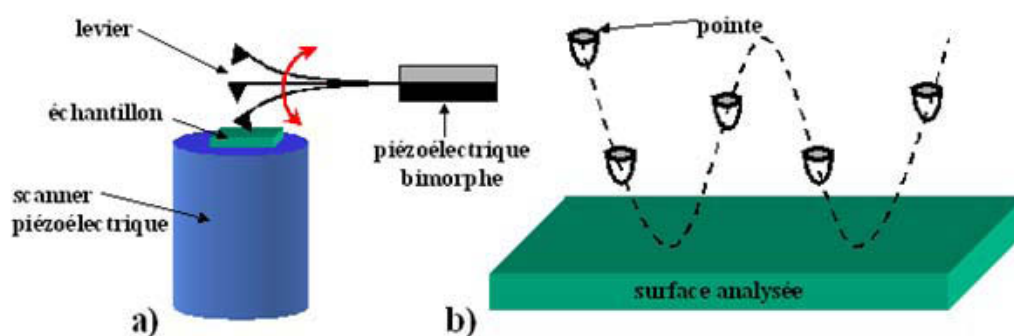


Figure 145 : Schéma de fonctionnement du mode vibrant

Si la pointe oscille suffisamment « loin » de la surface, sans l'effleurer, le problème peut être décrit de manière linéaire pour l'oscillateur équivalent. C'est le mode non contact.

Près de la surface, le gradient des forces est trop important, le problème ne peut plus être décrit de manière linéaire. C'est le mode contact intermittent ou mode tapping.

En mode contact intermittent, la mesure de la fréquence de résonance est caractéristique du gradient des forces. Ce mode permet d'identifier des couches de natures différentes. Pour cela on observe la variation de phase de l'oscillateur.

Lorsque la pointe vient effleurer la surface, les forces d'interaction induisent un décalage de phase entre la réponse du levier et le signal d'excitation (figure 19). Le retard de phase mesuré est dû aux différences de propriétés viscoélastiques des couches de l'échantillon.

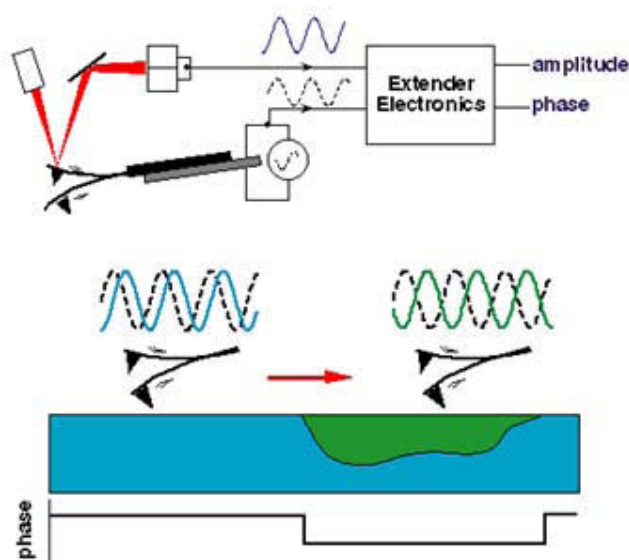


Figure 146 : Principe de fonctionnement du mode vibrant en détection phase

L'image topographique et l'image de détection de phase peuvent être acquises simultanément, ce qui permet d'obtenir à la fois la topographie et les propriétés physiques de la couche étudiée.

Mode de fonctionnement	Informations et Avantages
<b>Mode contact</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Topographie</li> <li>- Forces d'interaction pointe/surface</li> <li>- Tribologie</li> </ul>
<b>Mode « tapping »</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de détérioration des surfaces</li> <li>- Topographie</li> <li>- Propriétés physiques des surfaces</li> </ul>

## 5 Microscopies électroniques à balayage et en transmission

### 5.1 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage couplé avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériaux. Il permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Néanmoins, il n'intervient qu'en tant que complément d'investigation puissant dans une chaîne de moyens de caractérisation souvent beaucoup plus simples.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation du canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une

cathode d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir, après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines déflectrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes.

Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés (Figure 147) :

- d'électrons dits "secondaires" de faible énergie (inférieure à 50 électrons-volts) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie ;
- d'électrons dits "rétrodiffusés" d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons-volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.
- Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut citer : i) les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface ; ii) les photons X qui donnent la composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent d'une profondeur de plusieurs microns ; iii) les paires électrons-trous ; iv) la cathodoluminescence.

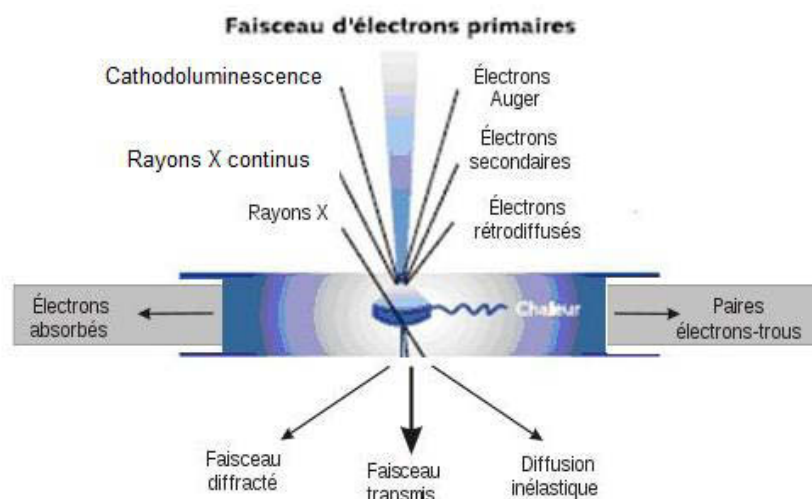


Figure 147 : Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon

Comme nos échantillons de carbones fluorés sont peu conducteurs voire isolants, des électrons s'accumulent lors de l'observation sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation (on dit alors que l'échantillon charge). Nous avons travaillé avec



un vide partiel, de quelques Pa à quelques milliers de Pa (contre  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa en conditions habituelles), avec une intensité de faisceau moins forte. Les électrons accumulés sur l'échantillon sont neutralisés par les charges positives de gaz (azote principalement) engendrés par le faisceau incident. L'observation est alors possible par le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée, contrairement au détecteur d'électrons secondaires.

Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues grâce à un MEB ZEISS Supra, fonctionnant entre 1 et 5 kV, accessible au Centre d'Appui et de Stimulation de l'Industrie par les Moyens de l'Innovation et de la Recherche (CASIMIR) à Aubière.

### **5.1.1 Microscope électronique en transmission**

En transmission, le faisceau électronique traverse l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit différentes sortes de rayonnement (Figure 18). Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis, mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des mesures complémentaires sur la composition de l'échantillon. D'une manière plus marginale, il est aussi possible d'étudier les rayonnements émis de type électron secondaire, rétrodiffusé, Auger, ou encore le cathodoluminescence.

Le principe du microscope électronique en transmission peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon doit être très mince, de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique s'explique par la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 picomètre ( $10^{-12}$  m) contre 500 à 800 nm pour les photons de la lumière visible.

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament (tungstène ou, pour une meilleure cohérence,  $\text{LaB}_6$ ) par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique. En première approximation, avec l'outil simple qu'est l'optique géométrique, la formation de l'image en microscopie électronique à transmission peut être décrite.

Pour la formation d'une image, on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins) (Figure

148). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Sur le schéma de la Figure 148 sont tracés, partant de trois points de l'échantillon, des rayons se propageant selon trois directions différentes.

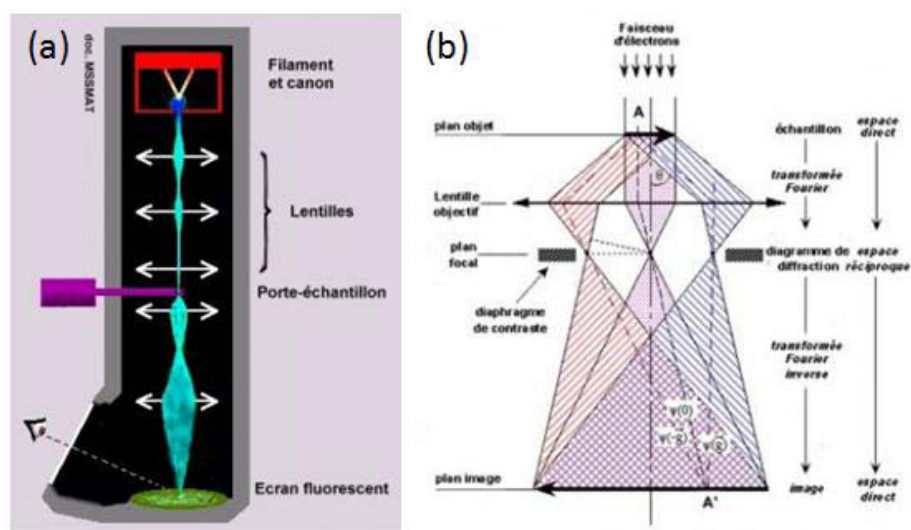


Figure 148 : (a) principe de fonctionnement de l'image MET et (b) schéma des rayons dans le faisceau électronique

Par définition du plan focal de la lentille, les rayons s'y rassemblent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité.

À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif (environ  $\times 50$ ), les lentilles inférieures permettant d'imager :

- soit le plan *image* de la lentille objectif pour le *mode image* ; Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée.
- soit le plan *focal image* de la lentille objectif pour le *mode diffraction*. Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallin, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques.

## 6 Techniques de mesure des propriétés tribologiques

Deux tribomètres alternatifs à géométrie de contact sphère/plan et à grands déplacements ont été utilisés dans cette étude afin de mesurer les propriétés tribologiques des matériaux de l'étude : l'un au sein du laboratoire, et l'autre chez notre partenaire industriel ORAPI.

Les deux appareils et les conditions de test fixées seront successivement présentés.

### 6.1 Présentation du tribomètre de l'ICCF

Le tribomètre alternatif que j'ai contribué à mettre en place en mars 2012, à disposition au laboratoire, permet des déplacements de 1 à 10mm. La bille en acier 100C6, de diamètre 6mm, est mise au contact d'un disque plan en acier 316L (ou à base de titane pour les substrats industriels SNECMA) de 25mm de diamètre et 5 mm de hauteur. Une représentation schématique ainsi qu'une image du tribomètre sont présentées en Figure 149.

La bille est maintenue sur un porte-bille à l'aide de deux vis. Elle se déplace dans le cadre de nos essais à une vitesse moyenne de 5mm/s, et une fréquence de 1Hz est fixée.

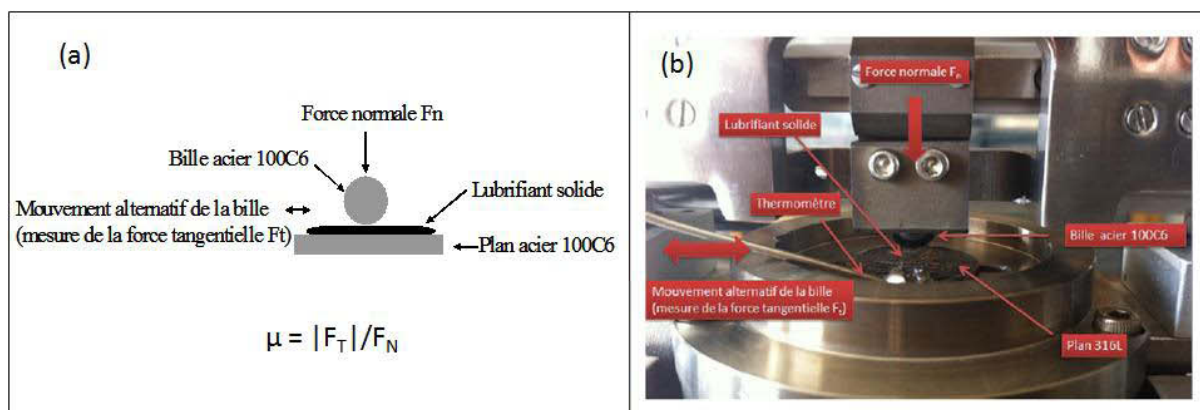


Figure 149 : (a) Schéma de la géométrie sphère /plan et du calcul du coefficient de frottement (b) : photographie du tribomètre

Une charge normale constante  $F_N$  de 10N est appliquée sur la bille durant l'essai. La pression de contact maximale est de 1,15 GPa selon la théorie d'Hertz. On mesure la force tangentielle  $F_T$  qui s'oppose au déplacement de la bille. Les mesures des forces normales et tangentielles sont réalisées de manière informatique et enregistrées successivement.

L'enregistrement de ces signaux permet de calculer directement le coefficient de frottement dynamique  $\mu$  égal au rapport  $F_T/F_N$ . Les courbes de frottement représentées correspondent à l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles.

Des mesures à hautes températures sont également possibles, jusqu'à 400°C. Dans le cas d'une mesure à haute température, un refroidissement par circulation d'eau est requis tout au long de la manipulation.

## 6.2 Méthodes de dépôt

Dans le cas des poudres de nanolubrifiants fluorés, une technique proche de celle du beurrage ou « burnishing » est utilisée.

Ce procédé consiste à écraser manuellement entre deux plans une petite quantité de poudre, de manière à obtenir un film mince d'une épaisseur moyenne de 2µm.

Dans le cas des composites, après sonification, la dispersion est grossièrement appliquée par drop-casting (dépôt de gouttes) à l'aide d'une pipette pasteur sur les substrats. Ces substrats revêtus sont ensuite soumis à un traitement thermique sous vide à 420°C pour minéraliser le polymère et sécher le dépôt, initialement trop mou et trop vitreux.

## 6.3 Présentation du tribomètre d'ORAPI

Le principe de fonctionnement est le même que celui utilisé au sein de l'ICCF. La géométrie de contact bille/plan est identique, avec un mouvement alternatif.

Seuls des composites formulés au sein d'ORAPI ont été testés sur cet appareil. Les dépôts sont effectués à l'aide d'un pistolet à air comprimé, puis soumis à un ou plusieurs traitements thermiques.

La Figure 150 présente une image du tribomètre.



Figure 150 : Photographie du tribomètre

La bille de diamètre 6mm et le plan formé d'un disque plan sont tous deux en acier 100C6. La force normale peut varier de 1 à 12N, ce qui correspond à des pressions de 270 à 620 MPa.

Les tests peuvent être effectués à température ambiante comme à haute température (jusqu'à 400°C).

Dans le cadre des essais menés pour le projet, et présentés dans ce manuscrit, la charge appliquée est de 6N et la vitesse de 30 mm/s.

## Bibliographie

- [1]Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Hamwi A, Masin F. Solid state NMR studies of covalent graphite fluorides (CF)<sub>n</sub> and (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2006;67(5–6):1100-5.
- [2]Giraudet J, Dubois M, Hamwi A, Stone WEE, Pirotte P, Masin F. Solid-State NMR (<sup>19</sup>F and <sup>13</sup>C) Study of Graphite Monofluoride (CF)<sub>n</sub>: <sup>19</sup>F Spin–Lattice Magnetic Relaxation and <sup>19</sup>F/<sup>13</sup>C Distance Determination by Hartmann–Hahn Cross Polarization. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004;109(1):175-81.
- [3]Dubois M, Giraudet J, Guérin K, Hamwi A, Fawal Z, Pirotte P, Masin F. EPR and Solid-State NMR Studies of Poly(dicarbon monofluoride) (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006;110(24):11800-8.
- [4]Abragam A. *The principles of nuclear magnetism*. London: Oxford University Press; 1961.
- [5]Barbarin F, Berthet G, Blanc JP, Fabre C, Germain JP, Hamdi M, Robert H. NMR and ESR studies of an undoped conjugated polymer: poly-p-phenylene. *Synthetic Metals* 1983;6(0):53-9.
- [6]Panich AM, Nakajima T, Goren SD. <sup>19</sup>F NMR study of C-F bonding and localization effects in fluorine-intercalated graphite. *Chemical Physics Letters* 1997;271(4–6):381-4.
- [7]R. Krawietz T, F. Haw J. Characterization of poly(carbon monofluoride) by <sup>19</sup>F and <sup>19</sup>F to <sup>13</sup>C cross polarization MAS NMR spectroscopy. *Chemical Communications* 1998(19):2151-2.
- [8]Touhara H, Okino F. Property control of carbon materials by fluorination. *Carbon* 2000;38(2):241-67.
- [9]Hagaman EW, Murray DK, Del Cul GD. Solid State <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F NMR Characterization of Fluorinated Charcoal. *Energy & Fuels* 1998;12(2):399-408.
- [10]Harris RK, Monti GA, Holstein P. Solid state NMR of polymers, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. In: Ando I, ed.: Elsevier , Asakura T, editors. 1998.
- [11]Panich AM. Nuclear magnetic resonance study of fluorine–graphite intercalation compounds and graphite fluorides. *Synthetic Metals*. 1999;100(2):169-85.
- [12]Zavelsky VO, Fedin EI. *journal of structural chemistry* 1976;14:50.